

# C H E M I A

Revista del Centro Estudiantes del Doctorado en Química

Director: CARLOS E. PRELAT • Administrador: PABLO A. MUÑOA

---

## En este número:

RUIZ: *La teoría electrónica en la Química Orgánica.*

DEULOFEU: *Investigación científica y progreso industrial de Inglaterra.*

RUPINI: *Introducción al microanálisis cualitativo.*

— *Teoría de la llamada Capacidad Afinitaria o de Valencia.*

## Para números próximos:

ABELED0: *Introducción al análisis electrométrico (Conclusión).*

ANGLI: *Purificación de aguas para su utilización en calderas (Continuación).*

LABRIOLA: *Radicales libres.*

RECODER: *Teoría de los complejos (II Parte).*

## Centro Estudiantes del Doctorado en Química

---

### COMISION DIRECTIVA

PERIODO 1934-35

<i>Presidente:</i>	TITO H. GUERRERO
<i>Vice-Presidente:</i>	ERNESTO TÜRK
<i>Secretario:</i>	JUAN T. D'ALESSIO
<i>Pro-Secretario:</i>	JOSÉ BIANCHI
<i>Tesorero:</i>	FULGENCIO R. MARIN
<i>Pro-Tesorero:</i>	PABLO A. MUÑOA

### DELEGADOS

5º año:	ANA MARÍA DAMONTE
4º »	MAURICIO BÜHLER
3º »	JUAN C. MIGLIARO
2º »	PABLO A. MUÑOA
1º »	DR. BENIGNO ACEVEDO

### PRESIDENTES DE SUB-COMISIONES

<i>Biblioteca:</i>	JUAN C. MIGLIARO
<i>Cultura:</i>	JORGE R. MENDIVE
<i>Apuntes:</i>	HEBERTO A. PUENTE
<i>Fiestas:</i>	IDA GVRITZMAN
<i>Deportes:</i>	GERMÁN MENDIVELZÚA

Tesorería, Secretaría, Venta de Publicaciones y Biblioteca:

*Todos los días hábiles de 17 a 19 horas*

Dr. Celestino Ruiz

## LA TEORIA ELECTRONICA DE LA VALENCIA EN QUIMICA ORGANICA <sup>(1)</sup>

---

Trataremos en estos artículos, de reunir y resumir en forma elemental los conocimientos modernos sobre la naturaleza de las uniones químicas, especialmente en lo que conciernen a la química orgánica, basados en la teoría electrónica de la valencia. Pasaremos luego a ocuparnos de la aplicación de estos nuevos conceptos en el campo de esta ciencia.

El desarrollo del tema lo haremos según el siguiente plan:

- 1º *Introducción.*
- 2º *Constitución de los átomos. Noción de valencia.*
- 3º *Electrovalencia.*
- 4º *Covalencia, polaridad.*
- 5º *Valencia de coordinación.*
- 6º *Estereoquímica y modelos electrónicos.*
- 7º *La reactividad química. Teoría iónica de las reacciones orgánicas. La química orgánica funcional desde el punto de vista electrónico.*
- 8º *Unión carbono-carbono y carbono-hidrógeno.*
- 9º *Alcoholes, enoles, fenoles.*
- 10º *Ligaduras múltiples, color, conjugación, tautomería.*
- 11º *Aldehidos y cetonas.*
- 12º *Acidos.*

(1) Material que sirvió de base al curso especial sobre este tema, dictado por el doctor Ruiz el corriente año.

- 13º *Quelatos.*
- 14º *Carbono divalente.*
- 15º *Benceno y derivados.*
- 16º *Vista de conjunto y porvenir.*

### 1.º) Introducción.

La naturaleza de los enlaces químicos es un problema que ha preocupado a los químicos y a los físicos desde hace mucho tiempo, podríamos decir desde los albores de estas ciencias. No existe una sola fuerza, a la cual no se ha recurrido para explicar la naturaleza de las que intervienen en las reacciones químicas.

1) Cuando con Galileo (1564-1642) la mecánica dominaba en la Ciencia, se atribuyeron a los átomos puntas y ganchos para explicar sus uniones. Más tarde, cuando Newton descubrió la gravedad, fué la atracción entre los átomos lo que permitía la formación de las combinaciones químicas y cuando Galvani y Volta (1789) revelaron el amplio campo de la electricidad, nada debe extrañar que también se recurriera a ella para explicar la naturaleza de la valencia y surgiera la teoría electroquímica de Davy y Berzelius (1806).

2) Para Davy los átomos no estaban electrizados normalmente, pero por contacto de los unos con los otros adquirirían cargas cuyo signo y cantidad dependían de su naturaleza. Para Berzelius, cada átomo posee una cierta polaridad, pues contiene electricidad de signos contrarios en cantidad desigual. Las uniones químicas no eran pues más que la neutralización de cargas eléctricas de signos contrarios.

3) No es nuestro objeto seguir históricamente la lucha entre los partidarios y enemigos de estas primeras teorías. Ellas nos demuestran que la evolución del concepto de la valencia ha sido y es un problema que depende, no sólo de los adelantos de la química, sino también de las ciencias afines, sobre todo de la física, y nunca ha existido una época como la actual, donde ambas ciencias se complementen en forma tan amplia. Los progresos realizados en los últimos 40 años en el conocimiento de la estructura íntima de la materia, debido



principalmente al trabajo de los físicos, ha introducido nuevos elementos, nuevos métodos de trabajo y un nuevo método de razonar que han permitido la evolución de teorías sobre la naturaleza de la valencia, cuyo valor es inestimable.

Antes de entrar de lleno en nuestro tema, creo necesario aclarar aquí, que si bien el fundamento de las teorías modernas de la valencia exige para su estudio una sólida preparación de física y matemáticas superiores y una verdadera comprensión de los nuevos conceptos que implica p. ej. la mecánica ondulatoria, no por ello los químicos deben desinteresarse de los estudios físicos y esperar sus resultados para aplicarlos en su ciencia. Los notables progresos ya realizados, permiten al químico un marcado perfeccionamiento en sus modelos y esquemas de trabajo. Vemos así que mientras antes de 1916 las hipótesis sobre la valencia química debían necesariamente basarse en postulados arbitrarios no existiendo una idea clara de su naturaleza o prescindiendo de ella, el advenimiento de la teoría electrónica ha removido estas barreras y permite una idea de conjunto que evidentemente se acerca mucho más a la verdad. Sin embargo, los químicos tan afectos a utilizar conceptos y modelos del orden de los usados especialmente en Química Orgánica, deben sobre todo aplicar los esquemas electrónicos con la debida prudencia, evitando generalizaciones exageradas, para no caer en el error que significa la teoría creada sobre la mesa de escribir, olvidando a la realidad experimental.

Por otra parte, trataremos en estas clases de fijar conceptos básicos para el estudio de la Química Orgánica, que permitan explicar ese conjunto de hechos experimentales que tantas veces escapan a las teorías clásicas en esta Ciencia, permitiendo así la formación de un criterio de conjunto, indispensable para el estudio teórico o experimental.

## 2.º) Constitución de los átomos.

Para la Ciencia moderna, el átomo dejó de ser indestructible y no es ya la clásica partícula indivisible más pequeña de la materia que puede tomar parte en una reacción química.

Después de las célebres experiencias de Rutherford en 1911 sobre la desviación de los rayos  $\alpha$  al atravesar los átomos de diversos elementos, se considera al átomo constituido por un núcleo de electricidad positiva, de masa sensiblemente igual a la del átomo y de un número de electrones suficientes para compensar con su carga negativa, la carga eléctrica del núcleo.

Un átomo es en consecuencia eléctricamente neutro y por lo tanto el número de electrones — cada uno de los cuales representa una unidad elemental igual  $1.56 \times 10^{-20}$  unidades electromagnéticas o sea  $4.774 \times 10^{-10}$  U. E. S. — es igual a la carga positiva total del núcleo expresada en las mismas unidades.

Según el modelo del mismo Rutherford, el núcleo es sumamente pequeño comparado con el átomo que ya lo es de por sí mismo. Para poder formarse una idea de sus volúmenes respectivos, indicamos sus órdenes de magnitud y los mismos multiplicados por  $10^{13}$ :

CUADRO I

	Real	Real por $10^{13}$
Diámetro del átomo . . .	$2-4 \times 10^{-8}$ cm	2-4 Km
Diámetro del núcleo . . .	$3-30 \times 10^{-13}$ cm	3-30 cm
Diámetro del electrón . .	$1.88 \times 10^{-13}$ cm	1.84 cm

considerando al electrón como una esfera cargada.

El número de electrones, es decir el número de cargas positivas existentes en el núcleo de un elemento, es igual al número de orden del mismo en la clasificación periódica, en consecuencia existe un solo electrón en el hidrógeno, dos en el helio... 6 en el carbono... 92 en el uranio. Los elementos están repartidos en períodos completos comprendiendo 2, 8, 8, 18, 18 y 32 elementos, terminando cada uno en un gas raro <sup>(1)</sup>. En el

(1) Existen también, sobre todo en ciertos metales, períodos incompletos.



cuadro adjunto, II, indicamos una parte del sistema periódico con los elementos que interesan en Química Orgánica.

El espacio exterior que rodea al núcleo y en el cual se encuentran los electrones es mucho mayor que el ocupado por el núcleo que se representa por un punto (véase cuadro I) y es lo que denominamos volumen atómico cuya relación con el número y peso atómico es bien conocida.

Las modernas teorías físicas establecen que según la posición de los electrones con respecto al núcleo, pueden considerarse dos grupos fundamentales, a saber:

1º Los electrones externos llamados de valencia, que son los más alejados del núcleo y están retenidos por éste en forma débil, por lo cual pueden ser cedidos o recogidos por los átomos bajo influencias térmicas, eléctricas, químicas, etc.

2º Los electrones internos o nucleares retenidos por el núcleo en forma mucho más fuerte y que no pueden ser separados del átomo por influencias externas del grado y naturaleza de las que pueden ejercer esta acción sobre los externos.

De los electrones externos o de valencia dependen las propiedades químicas del átomo y la mayor parte de las físicas; mientras que los electrones nucleares no entran en juego en estos fenómenos. En átomos de extrema complejidad (elementos radioactivos) esos electrones nucleares pueden ser cedidos espontáneamente con desintegración del mismo, originando la transformación del elemento en cuestión en otro, con desprendimiento de cantidades enormes de energía, millones de veces superiores a la puesta en juego en los fenómenos químicos ordinarios que, como hemos dicho, dependen de los electrones externos o de valencia.

De lo expuesto surge con toda evidencia que en el estudio de los electrones externos es donde debe fundarse toda la teoría de la valencia. Ahora bien, debemos preguntarnos ¿qué es un electrón?, ¿a qué fuerzas y leyes obedece su posición en el átomo?

Entramos así en los más importantes problemas que preocupan a la física moderna. Recordemos en primer término que uno de los problemas fundamentales en la física moderna, es la naturaleza de la radiación. La materia, aglomerado de átomos sumamente pequeños, se baña, por así decirlo, en las radiacio-

nes, bien sean éstas perceptibles a nuestros ojos (radiaciones luminosas) o invisibles (infra-rojo, ultravioleta, rayos X, etc.), cada una de las cuales posee una longitud de onda o una frecuencia bien determinada.

Estas radiaciones son una manifestación, como un eco lejano, de las modificaciones y cambios de estructura y configuración que se verifican en el seno de los átomos.

Para entrar en el estudio del mecanismo y vida propia de los átomos, los físicos concentran sus investigaciones en sus radiaciones y en especial en sus espectros luminosos cuya interpretación es la base de las teorías expuestas.

¿Cuál es la naturaleza de estas radiaciones? Un largo conflicto ha existido entre la *teoría ondulatoria* y la *corpúscular*. La primera considera que la radiación es una ondulación, una propiedad periódica función del tiempo de un ente vibrante: el éter. Las radiaciones surgen porque el electrón, gránulo elemental de electricidad negativa, ocupa en el átomo posiciones de equilibrio bien determinadas a las que vuelve, si se lo separa, ejecutando oscilaciones. Ahora bien el desplazamiento alterno de esta mínima carga produce la onda luminosa, lo mismo que -- como con la imagen de Thibaud -- el movimiento de la bolita de un cascabel engendra la onda sonora. A la inversa, si admitimos el electrón en reposo, entra en vibración inducida si recibe una onda luminosa adecuada originando otra onda de difusión lo mismo que la bolita del cascabel entra en resonancia por la acción de un sonido de altura conveniente. Se explican así fenómenos como las interferencias, que no podían ser interpretadas con la antigua teoría corpúscular de Newton.

Sin embargo, otros fenómenos como el efecto fotoeléctrico, difusión de los rayos X, etc., exigen para su explicación volver a la teoría corpúscular en la forma precisa expuesta por Planck, considerando que la vibración atómica responsable de la radiación, no emite radiaciones continuamente, sino que acumula energía hasta cierto límite, físicamente cierto « cuanto », proporcional a la frecuencia de la radiación, la que es emitida en gránulos iguales discontinuos y sucesivos.

Estas dos teorías en contradicción, desaparecen ahora con la *mecánica ondulatoria* que nos lleva al Principio de la Incertidumbre de Born-Heisenberg, según el cual no tiene sentido —



al decir de Langmuir — preguntar si una radiación — luz por ejemplo — está constituida por corpúsculos u ondas y si el mismo electrón es una partícula o una onda, ya que ambos son partículas u ondas, según la clase de operaciones que ejecutemos al observarlos.

Sin embargo, ese electrón, corpúsculo u onda, es el causante de la unión de los elementos y para las teorías de valencia ese algo, es lo que representamos por un punto.

Veamos ahora las teorías para indicar la posición de esos electrones alrededor del núcleo.

Las leyes de la mecánica y electrodinámica nos indican en primer término que los electrones de un átomo deberían estar sometidos a la atracción del núcleo y repulsión propia, según la Ley de Coulomb. Si en base a esto suponemos a los electrones inmóviles, el cálculo nos demuestra que el edificio atómico no existiría ya que los electrones se precipitarían sobre el núcleo. Salvo que admitamos fuerzas « especiales », debemos considerar que los electrones están en movimiento y que gravitan alrededor del núcleo como los planetas alrededor del sol. La electrodinámica clásica nos muestra que necesariamente los electrones al girar alrededor del núcleo deben irradiar en el espacio energía electromagnética de una manera continua y en consecuencia las órbitas deben ir disminuyendo a medida que la energía es menor, de modo que los electrones deben terminar por caer sobre el núcleo, lo que no sucede.

Para poder explicar la estabilidad del edificio atómico aún frente a los innumerables choques que sufren átomo con átomo, Bohr en 1913 admitió que las leyes de la física clásica solo deben aplicarse al átomo en forma condicional y basándose en el estudio de las rayas espectrales consideró que los electrones pueden encontrarse en estados estacionarios con estabilidad muy grande y en los cuales los electrones no pierden energía al gravitar. Toda absorción o pérdida de energía por parte del átomo se realiza por pasaje de los electrones de uno a otro estado estacionario. Los niveles de energía de cada uno de estos estados fueron calculados para el átomo más sencillo el hidrógeno, del análisis del espectro. El mismo Bohr ideó también un modelo mecánico que consiste en esencia en los electrones girando alrededor del núcleo de acuerdo a leyes que

como hemos dicho sólo en parte responden a las de la física clásica, pero que fijan las órbitas de manera precisa.

El modelo de Bohr, que como hemos dicho, impone a las órbitas electrónicas condiciones arbitrarias, conduce en el estudio de la emisión y absorción de las radiaciones a hipótesis sin conciliación posible con la teoría electromagnética.

Es por ello que Heisenberg y Born eliminan muchos de los conceptos característicos de los modelos mecánicos y que Schrödinger, Sommerfeld, etc., en base a la mecánica ondulatoria de L. de Broglie, los reemplazan por funciones matemáticas que conducen a interpretaciones concordantes con la experiencia. Estos nuevos conceptos dan un nuevo significado a la teoría Bohr. Ya no se considera al electrón girando en órbitas, sino que el átomo entero, con todos sus electrones, puede ser considerado como un fenómeno ondulatorio, en el cual los electrones podemos considerarlos como los núcleos del sistema.

Según las hipótesis de L. de Broglie, las partículas materiales en movimiento, como por ejemplo los electrones, llevan asociado un proceso ondulatorio, siendo la longitud de la onda asociada tanto menor, cuanto mayor es la velocidad de las mismas.

La mecánica ondulatoria con sus nuevos conceptos aclara y complementa los modelos atómicos, como el de Bohr y explica los fundamentos esenciales de la valencia. De ahí que cuando se desea entrar en el estudio íntimo de la misma, es necesario recordar que toda la teoría electrónica y sus modelos deben necesariamente ser interpretados y fundados en los principios de la mecánica ondulatoria. Así p. ej. al mencionar una órbita electrónica, ésta es el símbolo o imagen de estados energéticos cuánticos determinados y no una realidad física.

Creo que estas breves palabras, son suficientes para formarse un concepto del estado actual de la física atómica, íntimamente vinculada al problema de la valencia <sup>(1)</sup>.

(1) Para los que deseen profundizar estas ideas generales recomendamos la lectura de los siguientes trabajos:

I. LANGMUIR, *Los conceptos modernos de la física y su relación con la química*, Conferencia ante la American Chemical Society, 1929, publicada en «Temas de Química», 1930, III, 1.

M. HAÛSSINSKY, *L'atomistique moderne et la chimie*, Capítulo VIII, 1932. Ed. Doin.



Entremos ahora en el estudio de la teoría electrónica de la valencia o luz de los enunciados de Kossel, Magnus, Lewis y Langmuir, sin preocuparnos de la naturaleza en sí de los electrones. En primer término veamos la relación entre la estructura electrónica de los átomos y el sistema periódico, relación establecida por datos físicos y químicos.

Los elementos constituyen una serie de edificios análogos diferenciados uno a uno por el aumento de una carga elemental nuclear y un electrón.

El número 1, el H, está constituido por un electrón y una carga positiva en su núcleo y luego el He con un número atómico de dos es decir constituido por un núcleo con dos cargas positivas y dos electrones. Forman el primer período.

Ahora bien, el número atómico tres corresponde al Li con tres electrones en los cuales comienza la diferenciación entre electrones de valencia y nucleares.

En efecto, al formarse el átomo de He, tenemos el primer ejemplo de la formación de un doblete electrónico que implica una distribución que hace al conjunto estable, formando una primera envoltura electrónica. El tercer electrón que posee el Li se dispone en una nueva envoltura externa y va aumentando el número de electrones a 2, 3, 4, 5, 6, 7 y 8 a lo largo de la 1ª serie, es decir Li, Be, B, C, N, O, F, Ne. Cuando llega a 8 en Ne el nuevo electrón se dispone en otra envoltura externa que se completa en el Ar y así sucesivamente. No entramos en el estudio de las costras electrónicas de 18 y 32 porque los elementos que nos interesan en Química Orgánica son los indicados en el cuadro II, en los cuales se cumple la estabilización del período con 8 electrones en su envoltura exterior.

F. CROZE, *La structure électronique des atomes*. Conferencia ante Société Chimique de France, 1929, publicada en «Bull.», 1930, 47, 1017.



















A. SOMMERFELD, *La mecánica ondulatoria y la teoría del sistema periódico*. Conferencia ante el cuerpo científico de la S. G. Farben Industrie. «Temas de Química», 1928, vol. I.

M. BAUER, *Sur la théorie quantique de la valence*. Conferencia ante «Société Chimique de France», 1931.

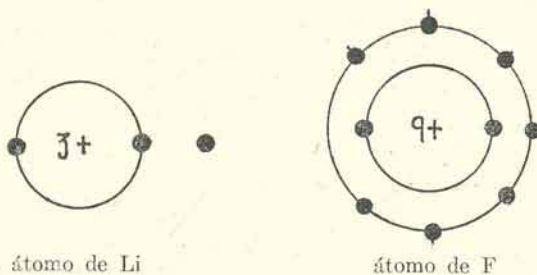
N. V. SIDGWICK, *The electronic theory of valency*, 1929, Capítulos I, II, III.



CUADRO II

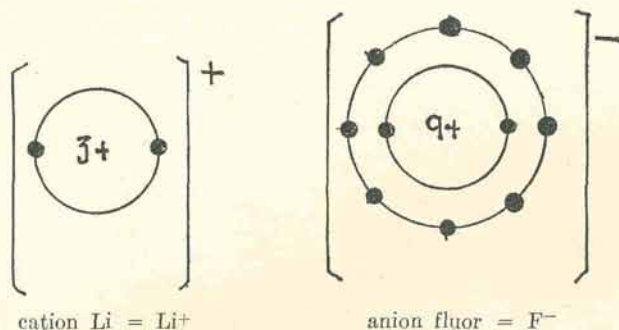
	Grupo I	Grupo II	Grupo III	Grupo IV	Grupo V	Grupo VI	Grupo VII	Grupo VIII
Período I	H <sup>Nº de o. 1</sup>  Eq. H 1	—	—	—	—	—	—	He <sup>Nº de o. 2</sup>  He 2
Período II	Li <sup>Nº de o. 3</sup>  Li 2-1	Be <sup>Nº de o. 4</sup>  Be 2-2	B <sup>Nº de o. 5</sup>  B 2-3	C <sup>Nº de o. 6</sup>  C 2-4	N <sup>Nº de o. 7</sup>  N 2-5	O <sup>Nº de o. 8</sup>  O 2-6	F <sup>Nº de o. 9</sup>  F 2-7	Ne <sup>Nº de o. 10</sup>  Ne 2-8
Período III	Na <sup>Nº de o. 11</sup>  Na 2-8-1	Mg <sup>Nº de o. 12</sup>  Mg 2-8-2	Al <sup>Nº de o. 13</sup>  Al 2-8-3	Si <sup>Nº de o. 14</sup>  Si 2-8-4	P <sup>Nº de o. 15</sup>  P 2-8-5	S <sup>Nº de o. 16</sup>  S 2-8-6	Cl <sup>Nº de o. 17</sup>  Cl 2-8-7	Ar <sup>Nº de o. 18</sup>  Ar 2-8-8
				Uranio <sup>Nº de o. 92</sup> 2. 8. 18. 32. 18. 18. 1				

Kossel en 1916 funda su teoría electrónica en el modelo atómico de Rutherford y Bohr que fué aplicada especialmente a los cuerpos heteropolares ionizables. Para este autor la envoltura electrónica exterior de los gases nobles, He, Ne, Ar, Kr, X son completas, la simetría del átomo es elevada, la configuración



es estable y no existe tendencia a sufrir ninguna alteración. De ahí su reconocida inercia química. En los restantes elementos la envoltura electrónica exterior es inestable y tiende a tomar la forma de un gas noble, bien por pérdida de electrones o bien completando su envoltura hasta 8. Consideremos un átomo de litio y uno de fluor, sus estructuras electrónicas son:

Si el átomo de Li pierde un electrón que es recogido por el fluor, hemos ionizado a estos dos elementos, dado que el litio ha pasado a la estructura del gas noble He con una carga eléctrica positiva nuclear que no queda compensada, esa estructura es la del catión Li y el electrón perdido representa los 96540 coulomb por átomo gramo. A su vez el fluor gana un electrón, originando la estructura del gas noble Ne con un electrón no compensado, es decir el anión fluor con una carga negativa de 96540 coulomb por átomo gramo.



Ambos iones cargados con signos contrarios se atraen electros-táticamente constituyendo la combinación química  $\text{FLi}$ , en la cual no existe ni fluor ni litio, sino ion fluor e ion litio.

En el mismo año, 1916, Lewis desarrolla otra teoría de la valencia completada luego por Langmuir y que si bien tiene muchos puntos de contacto con la de Kossel ha sido enunciada separadamente.

Según Lewis-Langmuir los electrones están distribuidos en series formando capas concéntricas, que en el caso de los gases nobles tienen un mismo espesor con una simetría especial. En estas capas los electrones son prácticamente estacionarios y se encuentran en posiciones definidas, punto esencial que diferencia de Kossel quien admite los electrones gravitando en órbitas.

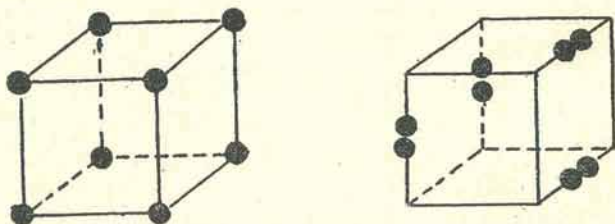
Los radios de estas capas completas en los gases nobles constituyen una progresión aritmética: 1, 2, 3, 4 y cada capa está dividida en células iguales de área igual, la primera contiene 2

células, la segunda 8, la tercera 18, la cuarta 32.

Cada célula puede contener dos electrones que se atraen y repelen con fuerzas considerables, probablemente porque la repulsión electrostática es equilibrada por una atracción magnética. La disposición más estable de los electrones es el *doblete* electrónico relacionado con un solo núcleo positivo como en el He o bien con respecto a dos núcleos.

Considerando la estructura atómica deducida de la mecánica clásica, los electrones de valencia además de sus movimiento con respecto al núcleo, giran alrededor de su propio eje, movimiento que origina un momento magnético de determinada dirección, llamado « spin » del electrón. El doblete se forma por asociación de dos electrones cuyos « spin » son opuestos ↓ ↑ llegando a un estado de equilibrio. Un tercer electrón debe necesariamente poseer un « spin » paralelo a uno de los dobletes y en consecuencia no existe tendencia a la asociación de tres electrones.

Por orden de estabilidad, después del doblete es el *octeto* grupo de 8 electrones dispuestos en los vértices de un cubo, o bien (Dupont) dispuestos en 4 dobletes con simetría tetraédrica regular, en los gases nobles.

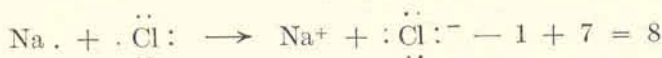


La afinidad química resulta de la tendencia de los átomos cuya envoltura exterior no es completa, a tomar la estructura de un gas noble en dos formas:

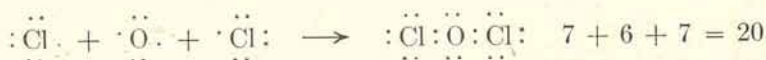
1º *Electrovalencia*. — Cuando la suma de los electrones de valencia de los elementos a combinarse es 8, con formación de



un octeto (o dobletes en el He) completo en uno de los elementos. El pasaje de electrones implica la formación de iones.

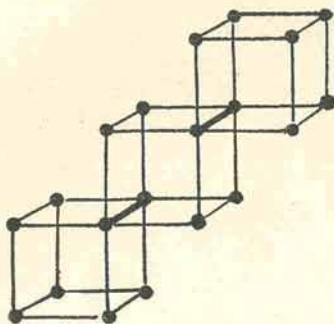


2º *Covalencia*.— Cuando la suma es menor de 8, se forman también dos octetos pero que no son independientes dado que algunos electrones forman parte a la vez de dos octetos vecinos.

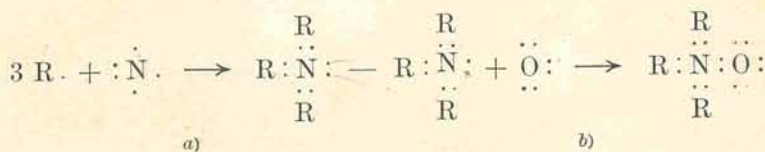


3 octetos menos 4 electrones o sea 4 electrones compartidos.

O en otros términos, 2 cubos con una arista común tienen solo 14 vértices, 3 cubos con dos aristas comunes 20.



Por último podemos considerar con Sidgwick un tercer tipo de unión, en el caso de poner en común electrones de un átomo que ha completado su octeto con otro que no lo posee completo (*valencia de coordinación*).



En otros términos un doblete compartido, en el cual cada electrón no ha sido aportado por cada elemento como en (a), sin que el doblete íntegro es de uno de los elementos (b).

Estas tres maneras de relacionarse los electrones de dos elementos constituyen la interprefación electrónica de las uniones químicas, fundada en dos enunciados fundamentales:

1º Los electrones tienen una tendencia pronunciada a agruparse de a dos formando un doblete, que ha sido interpretado por la mecánica ondulatoria estableciendo el concepto de electrón «celibatario» que al asociarse constituye el doblete.

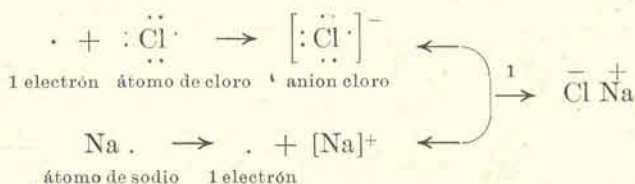
2º La tendencia de los átomos a tomar la estructura estable de los gases nobles con su envoltura exterior completa. -

Pasemos ahora a aclarar desde el punto de vista electrónico, las diferentes clases de ligaduras que existen entre los átomos permitiendo la formación de las combinaciones químicas.

### 3.º) Electrovalencia.

La teoría de Arrhenius, que domina el campo de la química inorgánica y permite la explicación de numerosas reacciones desde el punto de vista iónico, tiene en la teoría electrónica una brillante interpretación en la llamada *unión polar* o *electrovalencia*.

La unión de dos elementos por este tipo de valencia, implica en primer término su transformación en iones por pérdida o ganancia de electrones de valencia, formando en el primer caso un ion positivo (catión) y el segundo un ion negativo (anión); carga que representa 96540 coulombs por electrón con respecto al átomo gramo. Ambos iones quedan relacionados por la atracción electrostática de sus cargas opuestas. Así p. ej., la formación del cloruro de sodio sería:



Es decir, el átomo de sodio pierde su electrón de valencia exterior, resta la estructura del neón, quedando en consecuencia una carga positiva nuclear libre que representa la carga del ion formado. El átomo de cloro se une a un electrón, aumentando en una unidad su carga negativa y formando el ion cloro con su octeto completo. Por último la atracción electrostática entre ambos iones forma la molécula de NaCl. Los electrones que se separan del átomo al ionizarse son los de valencia, uno en los metales de 1<sup>er</sup> grupo, dos en los del 2<sup>o</sup> grupo, tres en los del 3<sup>er</sup> grupo del sistema periódico y en consecuencia el catión formado posee la estructura estable del gas noble correspondiente. En cambio, los elementos de los grupos 5<sup>o</sup>, 6<sup>o</sup> y 7<sup>o</sup> completan su octeto exterior con 3, 2 y 1 electrón tomando así también una estructura estable.

Una primera consecuencia de la unión de dos elementos por electrovalencia, es la ausencia de moléculas en sus cristales, dado que los iones están sólo relacionados por una acción electrostática. Los estudios de Bragg y colaboradores han demostrado por su método de las interferencias de rayos X, que en muchas sales como p. ej. los halogenuros alcalinos, el cristal no contiene moléculas sino iones colocados en los vértices de octaedros en forma que cada ion cloro se encuentra rodeado de seis cationes sodio y viceversa. Otros métodos físicos confirman esta estructura.

En consecuencia, no podemos referirnos a una molécula de NaCl en un cristal, sino que todo este es una molécula gigantesca.

En cambio, en este mismo cloruro de sodio al estado de vapor podemos calcular el trabajo necesario para separar ambos iones, es decir vencer la atracción electrostática, y medir también la energía media de traslación de la molécula sometida a la agitación térmica. Como este último valor ( $2.10^{-13}$  ergs a 1000°T) es inferior al primero ( $7.7.10^{-12}$  ergs) los choques entre las moléculas de NaCl al estado de vapor no son lo suficientemente fuertes para disociarlas y en consecuencia existen en el cloruro de sodio al estado de vapor verdaderas moléculas constituidas por los dos iones: Cl<sup>-</sup> y Na<sup>+</sup>.

Si por el contrario disolvemos cloruro de sodio en un medio disociante como el agua, el trabajo de separación es mucho

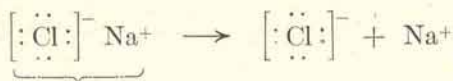


menor por influencia de su campo propio del solvente y del orden de la energía media puesta en juego en los choques moleculares, produciéndose así una separación de los iones.

En consecuencia, la disociación iónica de Arrhenius que representamos:



debemos reemplazarla por:



Llegamos así al concepto fundamental de la electrovalencia como fuerza no dirigida, es decir no localizada en parte determinada del átomo. En consecuencia, el número de iones y su distribución en el espacio para constituir una molécula, en el sentido amplio del término, *es un problema energético*.

De los estudios de Born, Landé, Wessel, Fajans, etc, se llega a establecer que iones de cargas opuestas situados a distancias mayores que sus diámetros, se atraen electrostáticamente como cargas puntiformes, pero cuando su proximidad es mayor, sus envolturas electrónicas negativas influyen, por una fuerza de repulsión. Es precisamente el equilibrio de estas dos fuerzas en cada caso la causa de formación de la molécula simple ( $\text{Na}^+\text{Cl}^-$ ) o compleja (cristal) de un compuesto electrovalente.

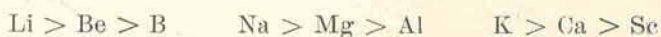
Las moléculas formadas por unión electrovalente, poseen propiedades características, a saber:

- 1º Conductibilidad eléctrica de las sales, fundidas o disueltas.
- 2º Fácil ruptura por influencia de un disolvente disociantes (de alta constante dieléctrica), separándose iones.
- 3º Su mínima volatilidad.
- 4º No son capaces de determinar isomería en el espacio.
- 5º No poseen un espectro Raman, etc.

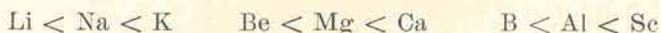
Si con Kossel y Mauguin, *desde un punto de vista didáctico* consideramos que la fuerza principal que retiene los electrones

de valencia en la estructura propia de un átomo, es la atracción electrostática entre éstos y la carga positiva nuclear, tenemos que según la ley de Coulomb esta fuerza debe crecer al mismo tiempo que la carga del núcleo y disminuir el volumen, o sea el radio atómico aumenta.

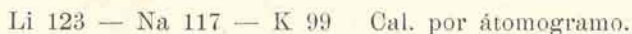
Si aplicamos este criterio en la clasificación periódica de los elementos, vemos que en cada período los elementos del grupo I, Li, Na, K, etc., cuya carga nuclear es respectivamente 3, 11 y 19, deben perder más fácilmente sus electrones de valencia que el Be, Mg, Ca, etc., del grupo II cuyas cargas son 4, 12 y 20 y éstos más fácilmente que el B, Al, Sc del grupo III cuyas cargas son 5, 13 y 21. En consecuencia la tendencia a dar un ion positivo de los elementos de los grupos I, II y III en cada período podemos esquematizarla así:



Si consideramos ahora los respectivos radios atómicos en cada grupo, que van en orden creciente, tenemos:

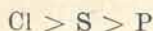


La expresión física de este orden corresponde a la de los valores de la energía necesaria para la ionización del elemento; es decir el trabajo necesario para alejar uno de sus electrones de valencia hasta el infinito. Así por ejemplo:



Si pasamos ahora a los grupos V, VI y VII, el aumento cada vez mayor de la carga nuclear implica una retención mayor de los electrones de valencia, que se traduce no ya en una tendencia a perder electrones, sino a ganarlos, tendencia que es máxima en el grupo VII. ~

Si consideramos un grupo en particular, el aumento del radio atómico implica una disminución de esta tendencia. Esquemáticamente:





La tendencia a formar cationes de los elementos de los grupos I, II y III por pérdida de electrones y la de formar aniones de los comprendidos en los grupos V, VI y VII es lo que en química se ha denominado *electropositividad* y *electronegatividad*. Esta polaridad de cada elemento no significa la existencia en el mismo de una carga libre como en los iones, sino una *tendencia* a tomar esta carga por pérdida (positivos) o ganancia (negativos) de electrones.

En otros términos, didácticamente podemos decir, será electronegativo o de polaridad negativa aquel elemento que ejerza una acción *atractiva* sobre los electrones y electropositivo o de polaridad positiva el que ejerza una acción *repulsiva*.

Al comparar las polaridades de dos elementos distintos, uno de ellos es siempre más negativo que el otro. Así p. ej., decimos el oxígeno es más negativo que el nitrógeno y menos que el cloro.

Como regla, recordemos que un elemento es tanto más negativo cuanto más a la derecha y más alta sea su colocación en la clasificación periódica.

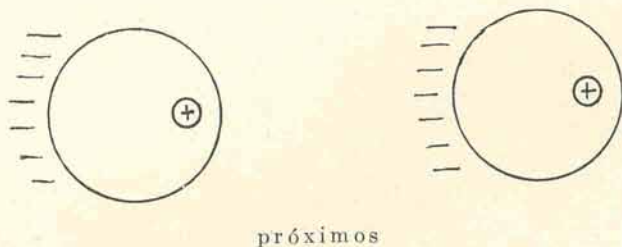
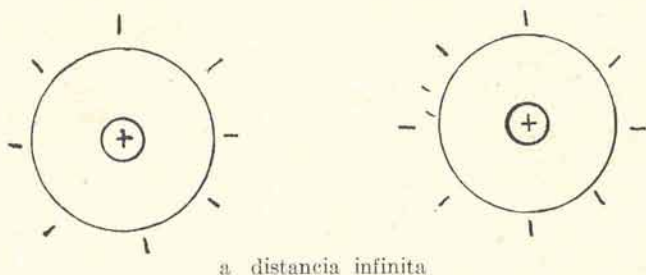
Del examen de conjunto de los compuestos inorgánicos, se pone en evidencia que las uniones electrovalentes típicas existen en las combinaciones entre átomos cuya polaridad es opuesta y máxima. Todos los halogenuros alcalinos, formados por los elementos más positivos (grupo I) con los más negativos (grupo VII) son iónicos en cualquier estado.

En las combinaciones formadas por los elementos de los otros períodos, la unión electrovalente no es única y existen cuerpos como el cloruro de cadmio o aluminio, etc., cuya estructura es electro o covalente según el estado físico en que se encuentre.

Las causas que determinan que un compuesto sea electrovalente o covalente han sido discutidas sobre todo por Fajans (1924), basándose en que los iones no son estructuras rígidas indeformables como admitía Kossel. En efecto, la proximidad de dos iones de signo contrario por atracción electrostática, implica que cuando la distancia que los separa es pequeña ca-



da uno de ellos ejerce una influencia perturbadora sobre el otro. En dos iones de signos opuestos, a distancia infinita uno del otro, podemos admitir que cada uno posea su estructura



electrónica propia, su aproximación implica una deformación que esquemáticamente podemos representar, considerando dos esferas elásticas, cuyo centro es el núcleo atómico y cuya circunferencia representa el sistema electrónico negativo.

Si la atracción aumenta es fácil imaginarse que en un punto determinado, el sistema electrónico se rompe y aparece una nueva forma de unión: la covalencia.

De los estudios de Fajans, surge que desde la unión electrovalente estable se pasa a la unión covalente, en una forma gradual en base a un cúmulo de factores, como ser tamaño y carga recíproca de cada ion, medio y estado físico, etc., de donde surge que ambos tipos de valencia son los límites de una serie de estados de transición.

Así por ejemplo, el cloruro de sodio es siempre electrovalente y tetracloruro de carbono covalente, mientras que el cloruro estánnico es covalente al estado líquido o disuelto en un disolvente no disociante como el benceno, mientras que en

el agua se ioniza pasando a electrovalente.

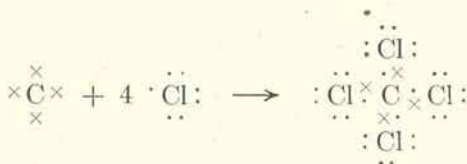
Consideremos ahora el período IV y en especial el elemento carbono.

Su posición céntrica implica que este elemento no posea una polaridad ni positiva ni negativa, de ahí su comportamiento químico bien característico y que trataremos con detalle en los capítulos siguientes, ya que constituye la razón de existencia de la química orgánica.

#### 4.º) Covalencia.

La electrovalencia explica en forma satisfactoria las combinaciones químicas entre elementos de polaridad opuesta, pero no su formación con elementos de polaridad próxima o igual, como p. ej. el  $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$ ,  $\text{CO}_2$ , etc.

La interpretación de este tipo de unión no polar se debe a Lewis y Langmuir quienes consideran que la penetración de las superficies electrónicas de dos átomos, cuyos octetos no son completos, da origen a la formación de dobles electrónicos, formados por un electrón de cada elemento, que quedan *en común*. La formación de la estructura estable de ocho electrones se debe en este caso, a que ambos elementos *comparten* los electrones de los dobles, compensando así la deficiencia del número total de electrones para formar dos octetos. Así p. ej. al unirse el carbono con cuatro átomos de cloro, los 4 electrones celibatarios del carbono forman 4 do-

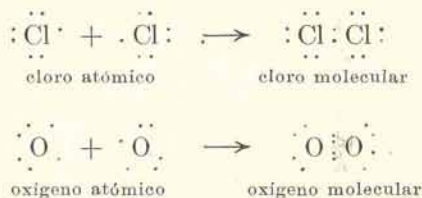


bles con los 4 electrones también celibatarios del cloro, que quedan en común y ambos elementos forman una molécula, la del tetracloruro de carbono.

La tendencia a formar dobles electrónicos de los electrones celibatarios de los átomos es una propiedad fundamental en la

teoría electrónica y que podemos considerar como la esencia misma de la covalencia.

La covalencia nos indica la naturaleza de la unión entre los átomos para constituir la molécula. Consideremos dos átomos de cloro, con sus tres dobles y un electrón celibatario cada uno, la molécula es la resultante del apareamiento de los electrones celibatarios de dos átomos. En la misma forma dos



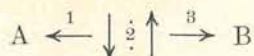
átomos de oxígeno aparean sus cuatro electrones celibatarios formando dos dobles comunes.

Una covalencia podemos *didácticamente considerarla* como la resultante de tres fuerzas encadenadas, a saber:

1º Atracción electrostática entre el núcleo de uno de los átomos y el doblete.

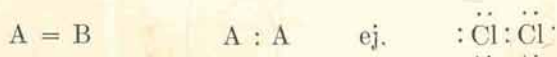
2º Acoplamiento de los dos electrones.

3º Atracción entre el doblete y el otro núcleo. Esquemáticamente:



En consecuencia son posibles dos casos:

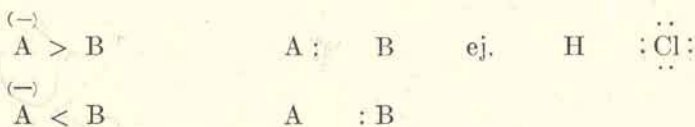
1º Si los dos elementos o radicales unidos por covalencia son iguales, como en el caso de una molécula de cloro o en el  $\text{H}_3\text{C}:\text{CH}_3$ , el doblete será compartido igualmente por ambos y su posición de equilibrio corresponderá al punto medio de la distancia entre ambos. Su esquema será:



2º Si los elementos o radicales son distintos, uno de ellos será de mayor polaridad negativa que el otro y en consecuencia



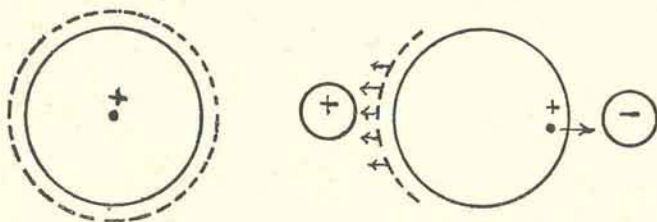
el doblete electrónico será compartido desigualmente. Es evidente que podemos admitir un desplazamiento del mismo hacia el elemento más negativo. Sus esquemas serán:



De lo expuesto surge la existencia de dos clases de covalencias.

En la primera la influencia de la unión produce una deformación idéntica en ambos radicales, mientras que en la segunda la unión conduce a una deformación de cada átomo en función de su propia naturaleza.

En otros términos, si consideramos a un átomo libre como una esfera elástica con una carga negativa uniformemente distribuida en su superficie y en cuyo centro de gravedad existe una carga positiva igual, nos será fácil imaginarnos que este



sistema no ejerce ninguna fuerza eléctrica sobre el exterior. Coloquemos este sistema entre las armaduras de un condensador, la superficie negativa será atraída por el polo positivo del condensador y el núcleo positivo por el polo negativo del mismo. El centro de gravedad de las dos cargas ya no es el mismo y se origina un «dipolo» ya que el edificio entero ha sido polarizado existiendo una mayor concentración de cargas positiva o negativa en puntos determinados del sistema.

En una covalencia del 1<sup>er</sup> tipo toda influencia mutua de un elemento sobre el otro es simétrica, en cambio en el tipo 2<sup>o</sup> las influencias no coinciden y la molécula constituye un dipolo

y en consecuencia existe un momento eléctrico susceptible de medida experimental.

Si en vez de considerar una molécula biatómica tomamos una poliatómica el momento eléctrico de cada unión es de un valor determinado en dirección y magnitud y si se componen vectorialmente los momentos aislados de cada una de las uniones (como en el paralelógramo de las fuerzas) se obtiene el momento total susceptible de medida experimental, que debe corresponder al calculado para esa estructura molecular.

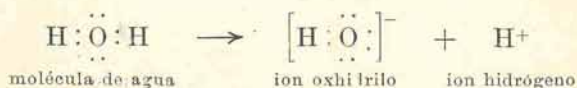
El estudio de la manera de comportarse de una molécula en un campo eléctrico es uno de los más valiosos medios modernos para el estudio de la estructura molecular.

Consideremos ahora la ruptura de la covalencia por un aporte energético exterior, agitación térmica, o la misma influencia de otras moléculas como son las de un reactivo o disolvente, etc. Son posibles dos casos:

1º Una ruptura simétrica, en la cual *A* y *B*, los elementos o radicales que se consideren, se separan con un electrón cada uno de los que formaban el doblete de covalencia. Por ejemplo:

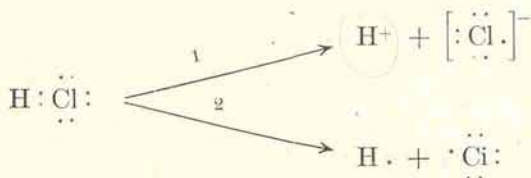


2º Una ruptura asimétrica en la cual el doblete de covalencia se separa unido a uno de los elementos, el de mayor polaridad negativa, formando dos iones de cargas opuestas. Por ejemplo:



Si bien no es posible establecer en forma perfecta cuando se produce la ruptura: 1º que llamaremos atómica, o la 2º iónica, la experiencia muestra que depende de las condiciones experimentales. Así p. ej. el HCl en el cual ambos átomos

están unidos por covalencia cuando el HCl es gaseoso o líquido (no conduce la corriente eléctrica), se disocia iónicamente (1) al ser disuelto en un disolvente disociante, for-



mando dos iones que fácilmente regeneran la unión covalente por eliminación del disolvente. En cambio el HCl en fase vapor la descomposición térmica conduce a los átomos de H y Cl (2), estables uno en presencia del otro, en determinadas condiciones.

Para obtener una imagen general de la estabilidad de las covalencias, vamos a considerar los tipos fundamentales esquemáticamente según Kharash, Reinmuth y Mayo (1934).

1º Cuando la polaridad de los dos elementos o radicales es *próxima o igual*, son posibles tres casos:

- a) Cuando ambos son fuertemente negativos;
- b) Cuando ambos son fuertemente positivos.
- c) Intermedio entre a) y b).

2º Cuando la polaridad de los dos elementos o radicales es diferente (uno es más negativo que el otro, o lo que es lo mismo, menos positivo).

La disociación atómica es fácil y llega a ser total (molécula monoatómica) cuando más positivos son los elementos o radicales — caso 1º b) — y la inversa cuanto más negativos — caso 1º a). Citemos p. ej. la molécula monoatómica de los metales y la gran estabilidad de la molécula de cloro u oxígeno. La disociación iónica es tanto más marcada cuanto mayor es la diferencia de polaridad entre ambos elementos o radicales — caso 2º —, por ejemplo: mientras el cloruro de litio es iónico en cualquier estado físico el cloruro de aluminio anhidro es covalente sólido o fundido, sólo se ioniza al disolverlo en el agua.

Como luego veremos al estudiar las funciones orgánicas, conocer la polaridad relativa de un radical o elemento es fun-



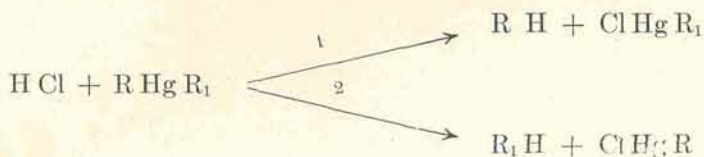
damental para explicar su comportamiento químico o físico en sus uniones moleculares. Para estos últimos, hemos indicado al hablar de electrovalencia, que su polaridad relativa queda expresada por su posición en el sistema periódico.

La polaridad de los radicales ha sido determinada indirectamente, midiendo su influencia en una reacción determinada. Estos estudios preocupan actualmente a numerosos investigadores y la bibliografía al respecto es muy grande.

Trataremos de indicar con un ejemplo el fundamento de los métodos propuestos para la determinación experimental de las polaridades de radicales alquílicos y arílicos. En primer término, debemos establecer, que sólo se mide la polaridad de uno o más radicales con respecto a otro, estableciendo así series de radicales en orden creciente o decreciente de negatividad.

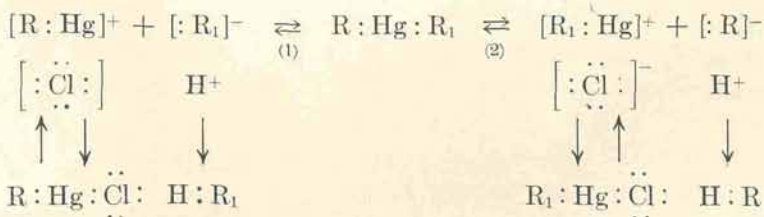
Consideremos p. ej. el método basado en la descomposición de derivados organometálicos aplicado recientemente por Austin (1931) y Adkins (1932) para los derivados del mercurio y por Gelman (1933) para los del plomo.

Si tratamos un derivado  $\text{RHgR}_1$  por el  $\text{HCl}$  se producen dos reacciones, a saber:



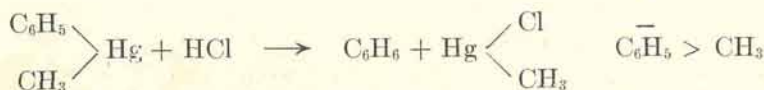
con predominio de una u otra según la naturaleza de  $\text{R}$  y  $\text{R}_1$ .

Si consideramos la reacción electrónicamente, las covalencias de unión de  $\text{R}$  y  $\text{R}_1$  con el mercurio son diferentes dado que  $\text{R}$  puede ser más o menos negativo que  $\text{R}_1$ , y en consecuencia la facilidad de ruptura de ambas covalencias no es la misma. Si  $\text{R}_1$  es más electronegativo que  $\text{R}$ , la diferencia de



polaridad será mayor en la covalencia  $R_1:Hg$  que en la  $R:Hg$  y en consecuencia la ruptura se hará según (1) y a la inversa (2) que  $R$  es más negativo que  $R_1$ . Por lo tanto el radical más negativo se separa en forma de hidrocarburos al tratar un compuesto organomecúrico con  $HCl$ .

Tomemos un ejemplo:



Numerosos métodos han sido utilizados para la clasificación de los radicales, algunos en base a los conceptos indicados deducidos de la teoría electrónica y la mayoría en base a los conceptos de «capacidad afinitaria», «influencia negativa», «aptitud para la migración», «efecto inductor», etc., cada uno de ellos basados en diferentes teorías de la valencia (véase resumen Prevost y Kirrmann, *Bul.* 1931, 49, 1309).

Como luego veremos, en base a la teoría electrónica, decimos por ejemplo, que el cloro unido al radical fenilo es menos reactivo que cuando está unido al metilo, porque el carbono del fenilo es de polaridad negativa mayor que el del  $CH_3$ , es decir ejerce una acción «atractiva» hacia el doblete de covalencia (Ingold), o bien el fenilo posee mayor «capacidad de afinidad» que el  $CH_3$  (Tiffeneau), o bien el fenilo es un «radical más negativo» (Vorlander), etc., etc., expresamos el mismo hecho experimental en base a diferentes teorías.

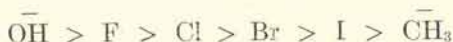
Resumiendo los trabajos experimentales sobre la respectiva polaridad de los radicales, podemos establecer algunas conclusiones:

1º Los radicales grasos saturados son de mayor polaridad negativa que el  $H$  y de menor con respecto a los arilos ( $C_6H_5$ ,  $\alpha$  y  $\beta$  naftilo, furfurilo, etc.).

2º El  $CH_2=CH-CH_2-$ ,  $C_6H_5-CH_2-$  son de menor polaridad negativa que el  $CH_3-CH_2-CH_2-$  o  $CH_3-CH_2-$  respectivamente, por la influencia alternada que luego indicaremos.

3º Los sustituyentes en el núcleo aumentan generalmente la polaridad negativa:  $CH_3OC_6H_4 > CH_3C_6H_4 > C_6H_5$ .

## 4º De los sustituyentes comunes:



## 5º El hidrógeno es el elemento de menor polaridad propia.

En conclusión, la unión covalente representada por un doblete electrónico, no expresa una energía de combinación constante, ni una solidez de enlace definida, ni una reactividad química determinada, sino una verdadera serie con pequeñas diferencias de uno a otro componente, que va disminuyendo insensiblemente desde la covalencia máxima que implica la unión C—C del diamante, hasta las covalencias entre elementos de polaridad opuesta, que por mínimas influencias exteriores pasan al estado iónico.

De lo expresado, se comprende cómo la noción de « variabilidad de la valencia » nacida de conceptos químicos, se adapta y explica en la química orgánica mucho más que las viejas teorías de uniones rígidas e iguales. Aquella tiene su expresión física en la teoría electrónica, en la noción y principio de la covalencia y su pasaje gradual a electrovalencia.

Las moléculas formadas por unión covalente, poseen propiedades características y diferenciales de las electrovalentes, a saber:

1º Ausencia de conductividad eléctrica. Cuando ésta aparece por influencias exteriores significa que la covalencia ha sido rota pasando a electrovalencia.

2º La molécula covalente se disocia, *en general*, más difícilmente que la electrovalente y en dos formas, a saber: iónicamente y atómicamente.

3º Las moléculas covalentes son más volátiles que las electrovalentes.

4º Las covalencias son dirigidas en el espacio determinando tipos de isomerías propios (véase capítulo siguiente).

5º Las uniones covalentes acusan un espectro Raman característico para cada una de ellas, etc.

(Continuará)



## INVESTIGACION CIENTIFICA Y PROGRESO INDUSTRIAL DE INGLATERRA

---

Fué en Inglaterra donde se inició la llamada Revolución Industrial o sea la introducción del maquinismo en la industria. Aunque designada habitualmente como una revolución fué más bien una evolución que duró varios años y cuyos orígenes podrían tal vez situarse en las máquinas para hilar inventadas en 1767 y 1769 por Hargreaves y Arkwright y en los telares mecánicos de Crompton y Carwright algo posteriores.

Aunque esas fechas corresponden al siglo 18, no fué precisamente en esa época cuando se produjo la incorporación en gran escala de la máquina a la industria, sino en la primera mitad del siglo 19, siguiendo la aplicación industrial del motor a vapor de Watt, cuyas mejoras lo hacían cada día más eficaz y lo transformaban en la fuente de energía más económica.

Fué entre 1815 y 1850 cuando la industria toma la forma mecánica que ha conservado hasta el presente y en el caso particular de la industria inglesa corresponde a un período de crecimiento enorme, que no ha tenido paralelo en ninguno de los tiempos posteriores, crecimiento que llega a su máximo con la guerra franco-prusiana del año setenta.

La gran supremacía que tuvo entonces la industria inglesa, sobre la de otros países, se debió a causas diversas entre las que no debe excluirse la circunstancia que en aquel entonces el mundo tendía a dividirse «en naciones nuevas que producían las materias primas y en viejos países que las manu-

facturaban». Inglaterra tenía sobre el resto de Europa las ventajas de una situación geográfica privilegiada para las condiciones del momento, disponía de abundante hierro y carbón, este último, la única fuente energética considerable que se conocía, pues las fuerzas del agua, la hulla blanca, se explotaban deficientemente. Acompañaba a estas circunstancias una situación política estable frente a las naciones continentales, cuya organización social, política y económica era en muchos casos deficiente e insegura.

Después de 1875 las cosas cambiaron. Otras naciones comenzaron a manufacturar, e imposibilitadas para competir con la vieja industria inglesa, establecida desde hacía muchos años, sobre todo si trataban de copiar sus técnicas y sus métodos, buscaron en nuevos procedimientos de fabricación más económicos, las posibilidades de desplazarla, comenzando así en forma relativamente sencilla y aún poco organizada, la investigación industrial que ha llegado en nuestros días a tan alto desarrollo.

Las viejas industrias de Inglaterra, que en el siglo 19 la habían transformado en el país más rico del globo, no quisieron abandonar de inmediato los métodos empíricos que utilizaban y que a pesar de su empirismo las habían hecho tan potentes.

El célebre químico alemán Haber, comentó en un caso particular, con frases semejantes esa situación: «Los métodos de la industria química, que fuera fundada en Inglaterra en la primera mitad del último siglo, eran puramente empíricos y los jefes de la misma no se preocuparon mucho de conocer las bases científicas de los procedimientos de fabricación, mientras los resultados obtenidos eran halagadores y los balances favorables».

El año 14 con la guerra, demostró con la intensidad que demandaba la defensa nacional, las consecuencias graves de no haber aplicado a los procesos industriales los métodos y los resultados de la investigación científica que podían utilizarse en los mismos.

Fué ante esas imperiosas exigencias que el parlamento votó en 1917 un fondo de un millón de libras destinado a estimular la investigación científica y especialmente para fomentar el



establecimiento por parte de la industria de laboratorios de investigación, y afortunadamente el dinero acordado bajo la presión de la guerra se ha gastado totalmente en fines pacíficos, tratando por medio de la ciencia de elevar el nivel de los métodos industriales y producir en último término por la economía en los mismos, una elevación en el nivel material de la vida.

Uno de los primeros pasos en ese sentido fué la reorganización y extensión de las actividades del Departamento para Investigaciones Científicas e Industriales (Department of Scientific and Industrial Research) que hoy fomenta y promueve la investigación no sólo en el campo de la industria sino también en el de las ciencias puras, aunque sus actividades son mayores en el primer sentido.

Se procedió así a agrupar las industrias afines y a crear laboratorios de investigación para las mismas, sostenidos en parte por el gobierno y en parte por la industria interesada. Pocos en un comienzo, su éxito condujo a la multiplicación y de cuatro en 1918 se ha llegado a veinticuatro en 1933.

Esos laboratorios abarcan todas las fases de la industria. Incluyen organizaciones para el estudio de los problemas de la industria textil, para las metalúrgicas en sus distintos aspectos, para las industrias eléctricas, las fotográficas, las variadas ramas de las industrias de la alimentación, aquellas vinculadas con la producción del carbón y sus derivados, etc.

Los resultados obtenidos, cuando pueden expresarse en cifras, deben calificarse de óptimos. Así en las industrias eléctricas, investigaciones de laboratorio que costaron 80.000 libras han producido ahorros anuales de arriba de un millón; en las metalúrgicas, las investigaciones para disminuir la cantidad de combustible empleado para la producción de hierros y aceros han permitido economizar anualmente a las fábricas más de dos millones de libras, lo cual se ha traducido en una disminución del costo de los productos; en la textil, los progresos, más difíciles de indicar en cifras, no han sido menores, habiéndose introducido mejoras en las distintas etapas de la fabricación, se ha estudiado la producción de la lana por los animales, con objeto de obtener mayores rendimientos en los tipos de fibras de mayor demanda y pasando a un aspecto



agrícola del problema, los laboratorios han estudiado la posibilidad de obtener semillas especiales de lino, que den plantas de fibras de calidad excepcional.

Pero al lado del aspecto económico que podría a primera vista parecer primordial, deben mencionarse los beneficios que derivan para toda la nación, del hecho de poseer técnicos hábiles y laboratorios modernos donde se puedan formar, capaces de poder estudiar y aún dirigir las rápidas evoluciones que el progreso científico impone hoy a toda organización industrial.

No ha habido laboratorio instalado bajo ese plan, que no cuente en su haber con resultados beneficiosos, en primer lugar para la industria y luego para la nación entera, al mejorar los procesos de producción.

Bajo la dirección del mencionado Departamento se encuentran también entre otros menores, dos grandes laboratorios nacionales que realizan investigaciones con independencia de toda industria. El de Investigaciones Físicas, que ha llevado a cabo estudios de carácter fundamental en temas de su especialidad, como los de conductibilidad eléctrica, espectros de rayos X, trabajos sobre altos voltajes, etc., y el de Investigaciones Químicas que se ha ocupado de los problemas de corrosión, de los procesos químicos que ocurren a presiones elevadas, de la obtención de sustancias capaces de curar enfermedades tropicales, de nuevos tipos de desinfectantes, etc.

Aunque a primera vista podría creerse que el Departamento de Investigación solo dedica atención a la parte aplicada, el estudio detenido de sus actividades demuestra que eso no ocurre. En primer lugar todo problema práctico requiere en general, estudios previos de carácter científico, que más de una vez han contribuido a progresos considerables en el terreno de la ciencia pura. Por otra parte el Departamento distribuye becas, 171 en 1933, a estudiantes que efectúan investigación científica en las universidades y escuelas técnicas superiores, a egresados de capacidad reconocida y también a técnicos de renombre que requieran recursos especiales para estudiar problemas importantes de la ciencia pura. 25.000 libras (casi 600.000 \$  $\frac{m}{n}$ ) se gastaron el año pasado en ese sentido.

Pero la obra más grande que puede atribuirse al Departa-

mento es el haber demostrado al pueblo inglés, a través de los éxitos alcanzados, las ventajas que puede representar para la nación la investigación científica pura y aplicada, que da en el primer caso poderes espirituales, en el segundo fuerza material.

Y sirva de ejemplo para nosotros, país esencialmente agrícola y ganadero, lo ocurrido recientemente en Inglaterra con la Estación Experimental Agrícola de Rothamsted, donde se han realizado importantes estudios sobre el problema de los fertilizantes, la importancia de las bacterias del suelo, el ciclo del nitrógeno, etc. Los campos de cultivo experimental, no eran propiedad de la Estación, sino simplemente alquilados por un número considerable de años. Estando por vencerse el contrato los propietarios decidieron vender los campos en pequeñas parcelas y no realquilarlos.

Con ese motivo, a fines de mayo de este año, un núcleo de hombres de ciencia ingleses y de personalidades vinculadas a la agricultura iniciaba una suscripción popular, solicitando 30.000 libras para poder comprar esos terrenos que pasarían así a ser propiedad permanente de la Estación.

En dos meses las treinta mil libras fueron cubiertas y se aseguraba para siempre la existencia de los campos experimentales de Rothamsted. Solo el convencimiento pleno por parte del gran público de las bondades de la investigación científica puede dar esos frutos.

A similitud de las grandes organizaciones extranjeras uno de cuyos exponentes acabamos de considerar, la recientemente fundada Asociación Argentina para el Progreso de las Ciencias no quiere sino dentro de la esfera de sus actividades ayudar y estimular a los jóvenes investigadores argentinos, extendiendo sus posibilidades de perfeccionarse y trabajar, contribuyendo en esa forma, como lo demuestra el ejemplo de países de vieja tradición científica, y como lo señalan los resultados obtenidos en ellos a aumentar y consolidar el patrimonio moral y material de la nación.

---



Dr. Arnaldo Ruspini

## INTRODUCCION

### AL MICROANALISIS CUALITATIVO

---

Critica Behrens en el prólogo de una de sus obras el espíritu conservador de sus colegas los químicos a quienes achacaba el ser refractarios a la adopción del trabajo en pequeña escala o sea de los métodos microquímicos y hacía notar que el médico, botánico y geólogo ya hacía tiempo que empleaban el microscopio en sus investigaciones. Behrens fué un innovador y sus críticas fueron repetidas en distintas oportunidades por otros que cultivaban la microquímica en sus diferentes aspectos. En su tiempo y aún bastante después tenían razón de ser estas críticas, pero hoy ya no podrían ser repetidas sin incurrir en injusticia, pues los métodos microquímicos se han impuesto por méritos propios, gracias justamente al empeño de Behrens, Emich, Schoorl, Pregl y otros y sus aplicaciones se han extendido en tal forma que han dejado de ser la pasión de unos cuantos investigadores para merecer la atención y el estudio de personas ocupadas en las más diversas ramas de la ciencia.

El análisis cualitativo fué el primer campo de ensayo que tuvo la microquímica en sus comienzos o más bien dicho la microquímica nació como una nueva técnica del análisis cualitativo mineral hace unos setenta u ochenta años, si bien ciertos métodos analíticos considerados también como microquímicos sean aún anteriores a dicha época, como la colorimetría. Empezó la técnica microquímica por la aplicación del microscopio al estudio del producto final de ciertas reacciones que servían para confirmar los resultados del análisis macro-



químico, siendo de citar como uno de los primeros e importantes estudios un trabajo de Boricky sobre aplicación de reacciones microscópicas al análisis de minerales (1877).

Tomó impulso debido a la obra de Behrens quien ideó multitud de reacciones tanto para el reconocimiento de sustancias inorgánicas como orgánicas y dió métodos de trabajo para la separación e investigación de sustancias presentes simultáneamente en mezclas. Su labor continuada y perfeccionada por otros como Emich y Schoorl en el campo inorgánico principalmente, abarca ahora tanto la faz cualitativa como la cuantitativa del análisis y puede decirse que todas las operaciones analíticas pueden hacerse en microescala. Dice Chamot que «no hay una dificultad propia imputable a estos métodos; lo único que se necesita para su aplicación es adquirir la delicada técnica operatoria que los caracteriza» <sup>(1)</sup>, observación análoga a la que hiciera Pregl cuando dijo que todo aquél dotado del don del «aseo químico» tendría éxito como microquímico.

Desde 1912 en adelante el análisis microquímico orgánico tomó extraordinario desarrollo debido principalmente a la labor de Pregl y su escuela, tanto es así que esta parte del análisis microquímico es la más conocida actualmente, por los notables resultados que con ella se han alcanzado.

Es conveniente señalar un aspecto del análisis microquímico cualitativo, aspecto o característica que tuvo durante muchísimos años y que aún posee hoy día, si bien ya no es tan sobresaliente, puesto que han surgido nuevas técnicas analíticas que pueden sostener comparación con las viejas en lo que se refiere a seguridad de los resultados y las superan en cuanto a rapidez de ejecución. Dicho aspecto se refiere a la clase de reacciones que se usaron en análisis microquímico durante mucho tiempo; la identificación de un elemento se realizaba transformándolo en un compuesto poco soluble, de forma cristalina bien determinada y en la observación y fijación de los caracteres cristalográficos de este compuesto. Generalmente las formas resultantes más convenientes eran sales y podía aplicarse cualquier reacción que condujera a un producto final de formas cristalinas definidas: las que más se emplearon eran de las llamadas de doble descomposición, y así para in-

vestigar un catión se empleaba un ácido o sal soluble cuyo anión se combinara con aquél para dar un producto insoluble y cristalino. Es indudable que para un reconocimiento exacto de éste debía disponerse de microscopio y de sus accesorios de polarización, y poseer el operador un conocimiento bastante amplio de cristalografía, conocimientos que pocas veces adquiere el químico en forma suficiente. Durante muchos años ésta fué casi la única manera de realizar reacciones microquímicas, y ya sea en un porta-objeto o en un pequeño tubo de ensayo el reconocimiento final fincaba en la aplicación del microscopio y si bien es cierto que una reacción microscópica realizada con todo cuidado da productos que como dice Mason tienen el nombre escrito sobre ellos, la dificultad reside en saber leer ese nombre. Con el tiempo se desarrollaron procedimientos que siempre implicando el uso del microscopio permitían determinar la presencia simultánea de varios componentes de una muestra; esto constituyó un notable adelanto puesto que su resultado era la disminución del número de separaciones con gran economía de tiempo. Pero poco a poco comenzaron a usarse métodos en el análisis microquímico cualitativo que en realidad significan quitar la supremacía del microscopio como instrumento principal de trabajo en análisis y permiten la ejecución de éste sin necesidad de poseer los conocimientos especiales a que antes se hizo alusión, la moderna técnica de reacciones llamada por gotas o al toque («spot tests») desarrollada especialmente por Feigl, Gutzeit y otros en estos últimos años ha sido acogida con verdadero entusiasmo por muchos analistas y tiene ya vasta aplicación tanto en el análisis corriente como en el microanálisis; una autoridad de la talla de Emich la ha llamado el «análisis cualitativo del futuro»<sup>(2)</sup>, con lo cual pueden apreciarse las posibilidades que encierra y Feigl recibió en 1931 el premio Pregl instituido al mejor trabajo en microquímica.

Generalmente el adelanto en microquímica ha corrido parejo con la invención de nuevos y más sensibles instrumentos (el caso de la microbalanza es uno de ellos). En las reacciones por gotas lo que ha habido de nuevo es la técnica y los reactivos, en gran parte orgánicos; la aparición de ella ha significado más rapidez, más facilidad para realizar las reacciones,



sin perder seguridad y sensibilidad, no siendo necesario el uso de instrumentos costosos para observar el resultado de una reacción. No debe sin embargo creerse que la supresión del microscopio en un determinado campo del análisis microquímico signifique el abandono de este instrumento en análisis; su uso continúa siendo tan importante como antes y todo lo que atañe a reacciones sobre porta-objetos, a reacciones de identificación en capilares de vidrio, al empleo de filamentos reactivos y todo el dominio de la microscopía química necesitará de su ayuda. Solamente se ha querido señalar el hecho de que ya va siendo posible la ejecución de un análisis microquímico cualitativo sin necesidad de recurrir a su ayuda.

#### VENTAJAS DE LOS MÉTODOS MICROQUÍMICOS

Estos métodos presentan ventajas importantes sobre los comunes, algunas de las cuales son bien conocidas y evidentes mientras que el valor de otras no se ha apreciado aún debidamente. Se refieren dichas ventajas a los factores tiempo, economía y cantidad de muestra.

Compréndese que el factor tiempo debe disminuir considerablemente cuando se trabaja en pequeña escala y que las operaciones que en macroquímica duran horas, requieran en cambio sólo pocos minutos; por ejemplo, la evaporación de 1 cm<sup>3</sup> de líquido para insolubilizar sílice es operación rápida que dura escasos minutos; en análisis orgánico una microcombustión consume mucho menos tiempo que una combustión común y lo mismo es cierto para multitud de otras operaciones. Este solo hecho permite realizar en el mismo tiempo que antes se dedicaba a un análisis u operación, tres o cuatro, aumentando así el rendimiento del trabajo lo cual es de mucho valor cuando con él se controla un proceso industrial o el curso de una reacción. Puede también apreciarse que cuando el valor de un trabajo depende de un número grande de determinaciones, la microescala permite obtener en tiempos iguales una cantidad de datos mucho mayor y en general con la misma exactitud. Como dato ilustrativo es conveniente recordar que Engelder<sup>(3)</sup> ha obtenido con alumnos principiantes en análisis cualitativo, una reducción de tiempo notable en la



resolución de muestras, que llegó en muchos casos a la quinta parte del que ordinariamente se necesitaba para el mismo trabajo en macroanálisis; su micromarcha analítica fué ensayada simultáneamente por dos grupos de alumnos con buenos resultados, pues muestras con cinco o seis componentes eran resueltas en una hora y el porcentaje de éstos correctamente identificados fué de un 85 %. Observación análoga hace Van Nieuwenburgh, quien ha logrado reducir a la mitad el tiempo que sus alumnos emplean en resolver una muestra, trabajando en escala semi-microquímica. Insistiendo sobre este factor puede apreciarse que desde el punto de vista de la enseñanza tiene gran importancia, pues si un alumno puede hacer trabajando en microescala, trabajos análogos a los que realiza con los métodos comunes pero en un tiempo mucho menor, dedúcese que podrá tratar más tópicos en un plazo determinado. Así Hjort y Woodward (<sup>4</sup>) de la Universidad de Pittsburg manifiestan que sus alumnos hacen en el curso de un semestre la misma cantidad de trabajos que en macroquímica lleva dos semestres de clase; en realidad les queda un semestre libre que dedican a ampliar conocimientos acerca de otros temas: ellos han ensayado el trabajo microquímico con distintos grupos de estudiantes durante tres años, y afirman como resultado de sus observaciones que el microanálisis no impide o incapacita al alumno para trabajar con aparatos grandes, pues era ésta una objeción que a menudo se les formulaba. Lo comprobaron con un grupo de alumnos entrenados en micrométodos, los cuales al ser puestos a trabajar en macroescala no demostraron ninguna inferioridad con respecto a compañeros que habían efectuado sus ejercicios en la forma ordinaria. Estos profesores se manifiestan satisfechos de los resultados obtenidos y expresan que una de las principales ventajas conseguidas ha sido la de que se desarrollara en sus alumnos la costumbre de una observación más atenta y cuidadosa de los fenómenos estudiados.

El factor económico es también muy importante y su valía se realiza más cuando se considere no el trabajo de un solo individuo sino el de todo un laboratorio. Salvo alguna que otra excepción todos los aparatos empleados no son sino miniaturas de los que se emplean en macroanálisis y su costo es

bastante menor, lo cual permite por ejemplo que cada alumno tenga un equipo completo de crisoles, cápsulas, espátulas y agujas de platino. Puede decirse que solamente el trabajo microquímico más refinado es el que requiere aparatos e instrumentos de precio; pero para un curso común lo único caro es el microscopio. El gasto de reactivos es mucho menor y ello permite poseer en el estante reactivos raros y valiosos. Buena parte del material de vidrio necesario lo puede hacer el mismo operador.

También se puede señalar como otra ventaja, la de poder trabajar casi permanentemente sentado, la de estar en una atmósfera prácticamente libre de gases y vapores tan comunes cuando se trabaja en macroanálisis; dada la pequeña cantidad de hidrógeno sulfurado que se emplea en una micromarcha, este gas ya no representará un problema molesto en los laboratorios. La seguridad personal resulta favorecida en cierta clase de trabajos, como lo hacen notar Riesenfeld y Schwab <sup>(5)</sup> en la investigación de sustancias explosivas; con micrométodos pueden controlarse o investigarse sustancias « cuya peligrosidad ha hecho retroceder hasta ahora a quien quería estudiarlas ».

En fin y ello ha resultado ser de capital importancia, el micrométodo se impone por virtud propia en todos aquellos casos en que la muestra es muy pequeña, en el estudio de sustancias muy caras o aisladas a costa de mucho trabajo, o para conocer composición sin perjuicio visible para el objeto en estudio (casos de obras de arte), etc. Fué precisamente una imposición de este orden que llevó a Pregl a idear o perfeccionar la balanza, construir aparatos nuevos y delicados y desarrollar los métodos del microanálisis orgánico cuantitativo: Pregl era profesor de química médica en la Universidad de Innsbruck en 1911 y en una de sus investigaciones sobre ácidos biliares aisló una pequeña cantidad de sustancia cuya composición desconocía. Deseando analizarla se halló ante la alternativa de repetir el trabajo para obtener mayor cantidad de producto partiendo de una gran cantidad de materia prima o de no conocer la composición de aquél; inspirado y estimulado por el éxito de Emich y colaboradores en microanálisis inorgánico se propuso estudiar su sustancia sin necesidad de



preparar mayor cantidad, ideando métodos adecuados a la pequeñez de la muestra. Con la técnica e instrumentos ideados por Pregl se dió a la química orgánica una muy útil arma de investigación, y valieron a su autor el premio Nobel de química en 1923.

#### LA MUESTRA EN ANÁLISIS MICROQUÍMICO

La denominación de micrométodo se usa para designar a los procedimientos analíticos en los cuales se emplean muy pequeñas cantidades de muestra original. Generalmente la muestra está expresada por un número pequeño de miligramos, pero el miligramo es aún una medida grande para trabajos muy delicados y es común el tener que realizar investigación con muestras que pesen fracciones de miligramos; a medida que disminuye la cantidad de muestra empleada debe aumentar la exactitud de los instrumentos usados y la sensibilidad de las reacciones, si los resultados han de mantener el mismo grado de exactitud. Se va aceptando que el término microquímico debè restringirse a métodos en los cuales se trabaja con cerca de diez miligramos de sustancia, y si se trata de análisis cuantitativo, que necesiten del empleo de una microbalanza. Cuando el peso de muestra se acerca a 50 miligramos se los llama semi-micrométodos y puede emplearse una balanza analítica común pero sensible. Una unidad muy usada en microanálisis es la milésima parte del miligramo, llamada **gamma**. Emich ha propuesto denominar a estos métodos de acuerdo a la cantidad de sustancia que se usa, indicando su orden de magnitud con respecto al gramo; por ejemplo, un método que emplee 1 mg sería de orden  $10^{-3}$  y otro que usase 1  $\gamma$ , de orden  $10^{-6}$ .

La exactitud que se puede conseguir con estos métodos es en general igual a la que se obtiene con los comunes, y casos hay en los cuales es superior. Varios ejemplos ilustrarán mejor al respecto. Con pocos miligramos de sustancia se ha determinado C e H con una diferencia del porcentaje teórico igual a 0,2 %. Con una muestra de 17 miligramos se ha determinado peso molecular, punto de fusión y de ebullición, carbono, hidrógeno, azufre, halógenos y radicales metoxilo y etoxilo. El sodio



ha sido determinado en muestra de 0,3 miligramos y el nitrógeno en muestra de 0,8 mg con poca diferencia del valor teórico. El aluminio en muestras que contenían de 0,1 a 0,6 mg de óxido ha sido dosado con un error de 0,05 % y el níquel con un error de 0,1 % y así para otros metales.

En análisis cualitativo el límite inferior que puede imponerse a la muestra es de que ella no contenga la sustancia a investigarse en cantidad inferior a la que corresponde al límite de identificación de la reacción que se use. Con la aplicación del micromanipulador no es en realidad necesario que la muestra sea directamente visible; si ella puede ser vista con ayuda del microscopio existe probabilidad de que sea analizada.

En general, pues, y descartando los casos extremos, puede afirmarse que en microanálisis cuantitativo se emplean normalmente varios miligramos de sustancia inicial (muestra), los cuales producen también varios miligramos de la forma determinativa final. Sería conveniente que la precisión fuera la misma aún en el caso de que la cantidad de sustancia original variara dentro de límites amplios; un ejemplo de esto lo ofrece la determinación espectroscópica del potasio, litio y otros elementos hecha por Lundegardh, obteniendo una precisión de 5 % con cantidades iniciales de sustancia que variaban entre uno o dos miligramos y 0,001 mg (<sup>6</sup>).

Se ha objetado que muestras tan pequeñas pueden fácilmente originar errores imputables a la muestra misma, puesto que ésta no podría representar suficientemente la composición media de la sustancia; esta objeción no se refiere al caso de líquidos o gases sino al de materiales sólidos no homogéneos los cuales deban ser pulverizados. Benedetti-Pichler y Baule estudiaron este punto tanto matemática como experimentalmente, y llegaron a la conclusión de que puede obtenerse una muestra uniforme empleando pocos miligramos de sustancia, siempre que se haya hecho una mezcla completa del material y que las partículas no tengan un diámetro superior a 0,02 mm, es decir que aún puede emplearse un grado de pulverización relativamente grosero (<sup>7</sup>).

## SENSIBILIDAD DE REACCIÓN

Con respecto a lo que debe entenderse por sensibilidad de una reacción química no hubo hasta hace unos años definición única y concisa que permitiera la formación de un concepto claro sobre el tópico. Sábese que una reacción es tanto más sensible cuanto menor es la cantidad de sustancia que con ella puede descubrirse, pero es cierto que si no se fijan ciertas condiciones experimentales que atañen a concentración de reactivo, temperatura, tiempo necesario hasta considerar la reacción producida, volumen del ensayo, etc., el fenómeno puede en unos casos obtenerse y en otros no (aun cuando la sustancia que se busca se halle presente siempre en la misma cantidad) y como consecuencia deducir una idea completamente errónea sobre el valor del ensayo. Además en la práctica debe atenderse a las circunstancias de aplicación de la reacción, porque aún efectuándolas en idénticas condiciones de ejecución con mira a decidir si ella es o no sensible para determinado propósito, se puede ver que existen otros factores que influyen en la misma; así la investigación de Ag con ion cloro es una reacción sensible, pero no es lo mismo investigar plata en una solución acuosa de su nitrato que hacerlo en presencia de otros metales que reaccionen con el mismo anión, sucediendo entonces que la misma reacción no presenta el mismo grado de sensibilidad.

La cualidad que se indica con el nombre de sensibilidad fué durante mucho tiempo una expresión variable de unos a otros químicos. Para algunos la sensibilidad debía expresar la menor cantidad de sustancia que podía ser identificada, para otros debía relacionarse con la dilución extrema a la cual podía aún ponerse de manifiesto la presencia de una sustancia; otros en fin teniendo en cuenta que en la práctica los cuerpos que se investigan no se presentan generalmente solos, expresaban la sensibilidad como el porcentaje mínimo de materia que podría descubrirse en presencia de otras, según los casos. Todo ello, cantidad, concentración y proporción o relación se designaba con el nombre común de sensibilidad.

Ha sido Feigl quien ha dado un nombre y un alcance defi-



nido a cada uno de los distintos significados que puede tener lo que se llama sensibilidad de reacción.

El ha propuesto que se llame *límite de identificación* a la más pequeña cantidad de sustancia que una reacción o método puede descubrir; este límite se expresa en gammas. El límite de identificación que para una misma sustancia da una reacción determinada puede tener distintos valores según sean las condiciones en que ésta se realice: en porta-objeto, al toque, en tubo de ensayo, etc.

No indicándose el volumen con respecto a este límite, este solo dato no permite la formación de una idea cabal de la sensibilidad de la reacción. No es indiferente que en una reacción cualquiera que dé para la sustancia A un límite igual a un gamma, el hecho de que esta cantidad esté disuelta en un milímetro cúbico o en 5 cm<sup>3</sup>; por ejemplo la formación de cristales de alumbre césico permite reconocer 0,35 γ de aluminio, pero esta cantidad está disuelta en una microgota de 1 mm cúbico lo cual representa una solución a 0,035 %. Es decir debe usarse una solución relativamente concentrada y aquellas más diluídas deberán llevarse a esa concentración para obtener reacción positiva.

Cuanto mayor sea el volumen de líquido en el cual se puede todavía reconocer la cantidad correspondiente al límite de identificación tanto más sensible será la reacción.

Feigl y Hahn llaman *concentración límite* a la relación existente entre el límite de identificación y la cantidad de disolvente. Puede ser expresada como una concentración real, por ejemplo: 0,2 gammas en 0,1 cm<sup>3</sup>; o como la relación entre la unidad en peso de sustancia investigada y la cantidad de disolvente que correspondería, 1:500.000. Se relacionan mediante la expresión siguiente:

$$\text{Concentración límite}^{(1)} = 1 \text{ parte de sustancia } \frac{\%}{\text{partes de disolvente}} = 1 : \frac{\text{Vol. de solución (en cm}^3\text{)} \times 10^5}{\text{Límite de identificación}}$$

La concentración límite representa la concentración mínima a la cual se puede todavía reconocer una sustancia con un reactivo determinado.

(1) Ha sido llamado también: «límite de dilución».



Como ejemplo se puede citar éste: el límite de identificación para el Bi en su reacción inducida con el plomo es de 0,01  $\gamma$ ; volumen de solución empleado, 0,05 cm<sup>3</sup> (una gota). La concentración límite correspondiente es de 1:5.000.000 que se deduce por la aplicación de la fórmula anterior.

Una reacción muy sensible está caracterizada por un bajo límite de identificación y una concentración límite extrema, concentración debajo de la cual no debe descenderse pues sino la reacción sería negativa.

Además en la investigación de una sustancia en presencia de otras se produce en general una disminución de sensibilidad, aun cuando el cuerpo extraño no intervenga directamente en la reacción. Se ha propuesto que se designe con el nombre de *proporción límite* (indicado anteriormente por Schoorl) a la relación o proporción existente entre las cantidades de ambas sustancias cuando la reacción deja de ser positiva. Se indica así el mínimo que aún se puede investigar en presencia de la sustancia extraña. Así por ejemplo si 4  $\gamma$  de aluminio pueden revelarse en presencia de 800  $\gamma$  de hierro usando alizarina y técnica de gotas, esas cantidades indican la proporción límite para la reacción o sea que el aluminio no podrá investigarse con éxito usando dicha reacción cuando la cantidad de hierro sea superior a la expresada por la relación anterior. Schoorl al estudiar la reacción del triple nitrito para el plomo (formación de  $(\text{NO}_2)_6\text{PbCuK}_2$ ) halló « que la relación 1 a 10 entre plomo y cobre es la más favorable para la obtención de los cristales y que las relaciones 1000:1 y 1:300 eran las proporciones límites dentro de las cuales la reacción podía realizarse con éxito » (Emich).

Para Feigl el término sensibilidad debe reservarse para ser aplicado al cuadro general de una reacción. Generalmente en la descripción de un ensayo cualitativo se usan los dos primeros factores para indicar su sensibilidad.

Es interesante recordar que también se ha propuesto expresar los resultados numéricos que se refieren a la sensibilidad, en pesos atómicos, moleculares o equivalentes y que para evitar números muy grandes podría usarse un sistema de exponentes análogo al empleado para indicar la concentración de iones hidrógeno.

En las reacciones microquímicas que dan productos cristalinos observables al microscopio siempre hay diferencia entre la cantidad total de sustancia disuelta en la gota empleada y la que realmente se puede apreciar una vez concluida la reacción; se reconoce solamente aquella fracción que cristaliza en formas definidas, pero la parte que no cristaliza bien y la correspondiente a la solubilidad del compuesto en la gota usada es como si se hallara ausente para los fines de identificación. La menor cantidad identificable corresponde a la fracción que se separa en cristales reconocibles y ha sido llamada por Emich sensibilidad teórica de la reacción.

*Región de reacción insegura.*—En las determinaciones de sensibilidad se llega por diluciones sucesivas de la sustancia que se ensaya a concentraciones tales que la reacción deja de producirse. Pero antes de alcanzar esa región, hay concentraciones en cuya zona la reacción a veces es positiva y otras no, aún trabajando aparentemente en absoluta igualdad de condiciones; esta zona llamada «región de reacción insegura» se ha observado en muchas reacciones y a ella se debe atribuir las diferencias de resultados que a veces se obtienen en las determinaciones de sensibilidad hechas por distintos observadores; los datos obtenidos corresponden seguramente a concentraciones correspondientes a esa región. Así Richter (<sup>8</sup>), halló que la investigación de Mg con fosfato sódico-amónico le dió resultados siempre positivos en 40 casos usando soluciones a 0,05 % de Mg; con soluciones 10 veces más diluidas obtuvo 24 resultado positivos sobre 40 ensayos; con una solución a 0,001 % obtuvo un solo resultado positivo sobre 6 ensayos. Debajo de este límite todos los ensayos fueron negativos.

*Reducción de sensibilidad.*—Podría también pensarse que una reacción que dé un precipitado altamente insoluble sea la más conveniente para un ensayo microquímico, pero ello no es cierto. Los factores que gobiernan la elección de un reactivo microquímico pueden ser de otro orden y a veces hasta opuestos a aquellos que son favorables en ensayos macroscópicos. Se buscan sobre todo reacciones que den precipitados cristalinos, para que la forma y propiedades ópticas de los



cristales sirvan para identificarlos. Cristales bien formados no se obtienen fácilmente precipitando sustancias muy insolubles como se hace en muchos ensayos macroquímicos. Por lo tanto hay a veces un sacrificio deliberado de la sensibilidad, eligiendo reactivos que dan precipitados relativamente solubles, pero bien cristalizados. El uso del ion Ca en lugar del ion Ba para investigar sulfatos es un buen ejemplo de ello. Hay ocasiones en que las condiciones bajo las cuales se hace una reacción se alteran a propósito con vista de obtener menor sensibilidad, pero precipitados en cambio más característicos; por ejemplo la precipitación de cromato de plata para reconocer plata se hace en medio ácido en el cual el cromato es bastante soluble (Chamot).

*Pérdida de sensibilidad.* — Además de las causas conocidas que hacen perder la sensibilidad a una reacción, existen otras cuya causa no se conoce suficientemente. Se sabe que es debida a la presencia de sustancias en apariencia indiferentes hacia el reactivo empleado. Por ejemplo, la sal sódica de la dioxiosazona del ácido tartárico da con soluciones del ion Ca diluídas un pddo. de sal cálcica; el magnesio en estas condiciones no reacciona. No obstante la investigación del calcio en presencia de una cantidad de Mg solo 10 veces superior no es posible con este reactivo, porque no se obtiene ningún precipitado. En mayor o menor grado esta pérdida de sensibilidad se encuentra para muchas reacciones, cuyos límites tienen un valor cuando se aplican a sales puras y otro más alto cuando se usan los reactivos en presencia de sustancias extrañas al mismo y que no reaccionan con él. También se ha visto que aumentan la zona de reacción insegura.

Pero también se ha hallado que a veces, materias indiferentes tienen un efecto contrario es decir que aumentan la sensibilidad de una reacción. Kolthoff ha probado que la investigación del Mg con amarillo titanio es mejorada notablemente por la presencia de sales de Ca y Ba, las cuales por sí solas no dan reacción con dicho reactivo.



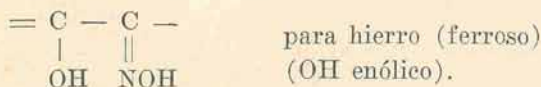
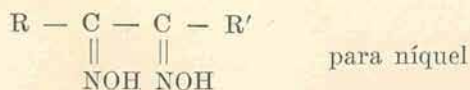
## ESPECIFICIDAD DE LAS REACCIONES

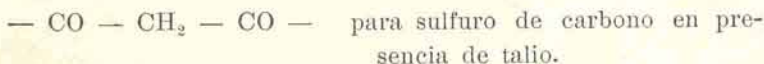
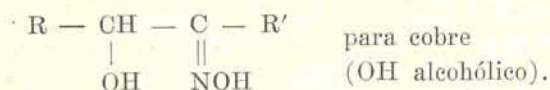
Según Feigl para que una reacción pueda ser aplicable en análisis microquímico debe ser capaz de descubrir cantidades de sustancia del orden de los 10 gammas, es decir un centésimo de miligramo, no importando el volumen en el cual se halla disuelta dicha cantidad; si es en una gota de  $0,05 \text{ cm}^3$  quiere decir que su concentración límite es de 1:5000 pudiéndosela considerar poco sensible, pero si los 10  $\gamma$  están disueltos en  $5 \text{ cm}^3$  la magnitud anterior será de 1:500.000 o sea de mucha mayor sensibilidad. Es indudable que la sensibilidad es un factor importante para decidir del valor de una reacción microquímica, pero no es tan dominante como para excluir otros que como la especificidad permiten el reconocimiento de una sustancia en presencia de muchas otras, abreviando o suprimiendo una larga serie de separaciones. Ambos factores son susceptibles de modificación, según las condiciones en las cuales se hace la reacción, pudiendo aumentarse o disminuirse; pero la exacta identificación de un cuerpo y la seguridad de los resultados se hallan mas bien regidos por la especificidad de las reacciones que por su sensibilidad. Poco valor práctico tiene una reacción para fines de identificación por sensible que sea si ella es producida por multitud de sustancias, como ser la precipitación de los hidróxidos de las tierras raras por el amoníaco; en cambio si es específica cumple inmediatamente su fin, como lo es la investigación del níquel con la dimetilglioxima.

Es tendencia actual del análisis cualitativo la de simplificar procedimientos. Se ve bien que uno de los modos de conseguirlo sería suprimiendo la separación en grupos o divisiones que se hace con los cationes y aniones, lo cual todavía no se ha conseguido; pero más camino se ha hecho en el reconocimiento de todos los componentes de una división sin necesidad de separación ulterior, y ello se ha obtenido por la aplicación de reacciones específicas. Estas permitirán suprimir poco a poco el método dicotómico que aún domina y es de esperar que pueda llegarse a realizar un análisis cualitativo completo sin necesidad de recurrir a separaciones. Son numerosas las ten-

tativas en ese sentido y podemos citar como ejemplo la investigación de aniones propuesta por Feigl con una sola separación a base de sales de zinc solubles e insolubles y el método analítico desarrollado por Gutzeit y su escuela, del cual se volverá a hablar más adelante y la marcha microquímica de Ardoino Martini para cationes.

Cuando el problema a resolver consiste en la investigación de rastros de sustancia en presencia de grandes cantidades de otras, como ser en los ensayos de pureza de ciertos productos, entonces las reacciones empleadas deben combinar en lo posible especificidad y alta sensibilidad; es en problemas como éstos donde se hace sentir más la falta de reacciones muy sensibles y específicas. Felizmente en estos últimos años el número de reactivos ha aumentado grandemente suministrados por la química orgánica en su mayor parte. La búsqueda de un reactivo ya no es obra del azar en muchos casos. Muchos de ellos han sido hallados por el estudio metódico de una serie de compuestos análogos en su estructura hasta dar con el más sensible o el más específico; ambas propiedades pueden además modificarse variando la estructura molecular, por la introducción o sustitución de grupos atómicos determinados. En general puede aumentarse la sensibilidad de un reactivo orgánico aumentando su peso molecular. La especificidad va condicionada con la presencia de ciertas agrupaciones atómicas, de tal manera que en química orgánica existe una reserva o «fuente inagotable» de reactivos sensibles y específicos. Feigl en su obra «Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen» expone una lista de veintidos oximas que precipitan con sales de cobre, y estudia con detalle las siguientes agrupaciones atómicas cuya presencia en una molécula confiere a ésta propiedad de reaccionar específicamente con ciertos metales:

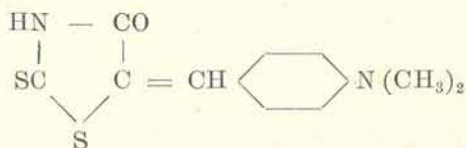




Además estudia las propiedades de ciertas oxiantraquinonas que son adsorbidas por hidróxidos metálicos, coloreándolos característicamente.

Es ejemplo de lo que antes se dijo acerca del aumento de sensibilidad un estudio realizado por Tamchyna sobre variación de ésta a medida que aumenta el tamaño de la molécula del reactivo. Trabajó con la rodanina y derivados que son reactivos de la plata y mercurio, y con los xantogenatos que son reactivos del cobre y los molibdatos, confirmando en todos los casos lo que se preveía.

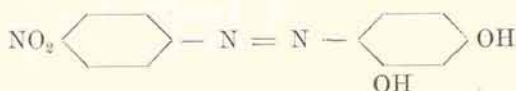
En la serie de la rodanina el mayor aumento correspondió al reemplazo de los grupos acíclicos por los cíclicos; la dimetilamina-benciliden-rodanina es el más sensible de todos los estudiados:



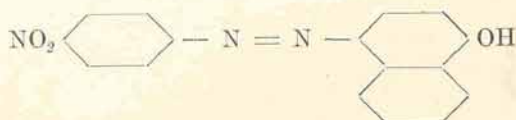
Su concentración límite es en ciertas condiciones de 1:5.000.000, dando reacción con una solución de la cual haya sido precipitada la plata con cloruro de sodio; el aumento de sensibilidad es debido a intensificación del color del precipitado. En el caso de los xantatos el aumento de sensibilidad se debía a una menor solubilidad del precipitado obtenido, pero el color de éste era el mismo, amarillo.



Otras veces la sensibilidad puede aumentarse mucho por el empleo de sustancias que colorean los precipitados, así que una pequenísima cantidad de éste invisible a simple vista puede revelarse cuando haya adsorbido un reactivo capaz de colorearlo. La precipitación del Mg con hidróxido sódico es reacción poco sensible, puesto que es difícil percibir el precipitado cuando sólo se forman rastros de él. Pero si se añaden al ensayo reactivos como ser los dos colorantes *p*-nitrobenzol-azoresoreinol (I) y *p*-nitrobenzol-azo- $\alpha$ -naftol (II) el precipitado



I



II

de  $(\text{OH})_2\text{Mg}$  prácticamente incoloro, adsorbe las sales alcalinas de estos colorantes y se tiñe de color azul haciéndose perfectamente visible. Análogo es el caso del ácido silícico que adsorbe azul de metileno, con lo cual se hacen visibles cantidades pequenísimas. El colorante actúa, pues, como si fuera un revelador de precipitados.

Además del aumento extraordinario que en estos años se ha conseguido en el número de reacciones muy sensibles cabe recordar que se han empezado a usar como medio de investigación analítica a reacciones que son aceleradas grandemente por la presencia de rastros de sustancias extrañas, es decir reacciones catalíticas las cuales suministran así una manera de investigar en forma específica el catalizador. La reacción



procede con extrema lentitud, pero la presencia de sulfuros,

sulfocianuros o tiosulfatos aumenta su velocidad extraordinariamente y el nitrógeno producido se desprende en forma tumultuosa; con rastros de esas sustancias puede aún observarse a simple vista a veces, o con ayuda de un lente la formación de pequeñas burbujas<sup>(9)</sup> que si son obligadas a reunirse en un mismo punto hacen que la reacción sea sensibilísima. Una idea de la lentitud de la reacción en ausencia de las sustancias citadas lo da el hecho de que el reactivo es una solución de iodo en azida sódica, solución que es perfectamente conservable durante mucho tiempo.

También es común el lograr efectos específicos con reactivos que en realidad no lo son. Para esto lo que se debe hacer es disimular en una forma u otra a las sustancias que acompañan a la que se desea investigar, es decir hacerla entrar en alguna combinación la cual ya no reaccione; generalmente se recurre a la formación de algún ion complejo cuya disociación sea tan pequeña que prácticamente no queda en solución ninguno de los iones que interfieren con el ensayo que se aplica. Estas reacciones se conocen con el nombre común de reacciones enmascaradas. El conocimiento de los medios de enmascaramiento ha sido paralelo con el desarrollo de la química de las combinaciones complejas y se puede hacer una selección metódica de los modos más convenientes para enmascarar iones, conociendo la clase de complejos que puede dar cada uno de ellos. Por ejemplo el Mg y el Cd reaccionan con amarillo titanio en medio alcalino, obteniéndose los hidróxidos de ambos coloreados en rojo; en esas condiciones no es posible investigar Mg en presencia de Cd, pero si se disimula este último metal en forma de ion complejo  $\text{Cd}(\text{CN})_4^-$  muy poco disociado ( $K_{\text{inest}} = 1,4 \times 10^{-17}$ ) se hace posible la búsqueda del magnesio aún en presencia de notables cantidades de cadmio.

#### LOS REACTIVOS Y SU CONSERVACIÓN

A los reactivos empleados en microanálisis se les exige el máximo grado de pureza posible y se toman todas las precauciones necesarias para conservarlos en ese estado. Por ello se prefiere conservarlos en estado sólido y no como solución puesto que éstas se contaminan más fácilmente, sea por des-

composición o por componentes del recipiente o por el aire; cuando se trabaja es preferible abrir una sola vez el frasco en el cual están contenidos, sacar una cantidad más que suficiente para la reacción que se efectúa, ponerla en un soporte adecuado e ir tomando de allí lo que sea necesario. Se debe evitar la rotación del tapón esmerilado dentro del gollete porque podría producirse un poco de polvo de vidrio el cual da la impresión de un precipitado cuando se le observa en la punta de un capilar; ciertas soluciones se guardan en tubitos cerrados a la lámpara los cuales se centrifugan antes de su empleo. Reactivos que en macroanálisis se guardan en frascos de vidrio, requieren frascos de cuarzo y es conveniente conservar el agua destilada en frasco de estaño, y muchas reacciones se ejecutan paralelamente a testigos con el fin de no dar por positiva una reacción que puede ser debida a una impureza del reactivo.

Dos ejemplos bastarán para formarse una idea respecto de las precauciones necesarias; el  $\text{Cl}_6\text{PtH}_2$  para investigar potasio, guardado en solución en frasco de vidrio, da siempre la reacción del potasio; no es posible obtener en esas condiciones de conservación un reactivo que no deje algún cristal octaédrico por evaporación (Emich). Debe conservarse en recipiente de cuarzo. Pueden revelarse con él hasta 0,02 gammas de K, pero debe tenerse la precaución de que no existan vapores amoniacales en el aire cuando se haga la reacción la cual por otra parte es conveniente realizarla en un porta de cuarzo. Una manera segura para investigar Mg es la obtención del fosfato amónico-magnésico con sus cristales rómbicos característicos; se obtienen exponiendo una gotita de solución ácida a investigar y un pequeñísimo cristal de fosfato disódico a los vapores que se desprenden de un frasco de amoníaco; este frasco se emplea sólo para este fin, para otra aplicación se le considera impuro debido a que el amoníaco absorbe también un poco de vapores ácidos que se desprenden de la gota.



## TÉCNICA DE LAS REACCIONES

La manera de efectuar las reacciones por vía húmeda en microanálisis varía de acuerdo a la cantidad de muestra que se tiene, a la mayor o menor concentración de la sustancia que se investiga y a la sensibilidad de la reacción empleada. Pueden hacerse usando: microtubos de ensayo, delgados capilares, gotas colocadas en soporte adecuado o fibras o filamentos reactivos. La técnica que usa gotas de solución y reactivo sobre papel de filtro o placa para gotas será descripta más adelante.

*Reacciones en microtubos.*—Las reacciones hechas en microtubos con una capacidad variable de uno a cinco centímetros cúbicos no presentan diferencia importante de técnica con las del análisis común. El microtubo se usa mas bien para realizar las separaciones de las distintas divisiones, con la correspondiente filtración o centrifugación, operaciones en las cuales puede requerirse de uno a tres  $\text{cm}^3$  de líquido. Conviene para el empleo de reactivos gaseosos que deban actuar un cierto tiempo por burbujeo y los cuales son introducidos por medio de capilares de vidrio; por ejemplo pueden precipitarse bien en microtubos los sulfuros de la segunda división de cationes. Pueden reemplazarse por tubitos o conos de centrífuga, con la ventaja de que el precipitado obtenido se acumula en un espacio menor, siendo más fácilmente perceptible, facilitándose la decantación de la solución sobrenadante y la observación global del precipitado bajo el microscopio, sin necesidad de retirarlo del tubo.

*Reacciones en capilares.*—En capilares de vidrio se hacen reacciones de coloración o precipitación en las cuales intervienen muy pequeñas cantidades de líquido. Son tubos de un largo variable y un diámetro interno no mayor de dos milímetros. El precipitado debe observarse con lente, pues a veces el volumen de líquido encerrado en el capilar es de 1 milímetro cúbico o aún menor; para facilitar la observación se centrifuga el tubo con lo cual el precipitado se reúne en un extremo.

El transvase de líquido de un capilar a otro puede hacerse por centrifugación o mediante delgadísimas pipetas, pero hace observar Emich que cuando se trabaja con tan pequeñas cantidades de líquido no es cómodo el cambio de vaso y la observación se aplica especialmente al trabajo en capilares. Como ejemplo de reacciones extremadamente sensibles efectuadas en capilares puede citarse la del aluminio con la morina (fluorescencia verde), reacción que realizada en capilar y observada en condiciones convenientes de iluminación permite reconocer cantidades de Al del orden de  $10^{-9}$  g. La formación de pequeñas gotitas de mercurio en un capilar permite reconocer 0,2 gammas de este elemento. La laca azul que el Mg da con la quinalizarina en medio alcalino es también muy sensible. Benedetti-Pichler efectúa la separación de los cationes Ag, Pb y Hg trabajando con tubos capilares de 1 mm de diámetro y comenzando el análisis con muestras que contienen 10 gammas de los tres cloruros <sup>(11)</sup>.

*Reacciones con filamentos reactivos.* — Estas reacciones sensibles y delicadas se usan para ensayos simples y en esencia comprenden la acción recíproca de un reactivo que impregna una fibra vegetal o animal y una sustancia disuelta en una microgota, pero puede también procederse a la inversa impregnando la fibra con la sustancia a investigar y hacer actuar sobre ella una gota de reactivo, siendo el resultado siempre un cambio de color en el extremo de la fibra. Se conocen varios de estos filamentos, pero los más empleados son los hilos de seda natural tornasolados para investigar iones  $H^+$  y  $OH^-$  con los cuales puede revelarse una alcalinidad del orden de 0,0003 gammas y una acidez en HCl de 0,0005 gammas; las gotas empleadas pueden pesar solamente fracciones de miligramo. Cuando se trabaja con tan ínfima cantidad de ácido o de álcali la gota en ensayo debe estar en un soporte parafinado sino se corre riesgo de error debido a la alcalinidad cedida por el vidrio. El empleo de estos hilos de seda al tornasol permite tomar la reacción del líquido contenido en una simple célula vegetal o animal.

Los hilos sulfurados, fibras de lana o algodón, impregnados con sulfuro de zinc se emplean para reconocer la presencia



de metales pesados, especialmente plata, plomo, bismuto y mercurio, todos los cuales dan color negro al filamento, pero que se diferencian después mediante reacciones auxiliares. Puede revelarse con ellos hasta 0,01 gammas de plomo.

Los hilos de seda viscosa a la cúrcuma son útiles para investigar boro pudiendo reconocerse con ellos 0,03 gammas de ácido bórico. Otros filamentos bastante empleados son los al rojo congo para acidez, los al ferrocianuro de potasio para Fe y Cu, los de estaño para oro, etc.

La observación del color que toma el extremo del filamento sumergido en la gota se hace siempre al microscopio y las precauciones que deben tomarse al efectuar la reacción son simples de observar: no usar gotas grandes para impedir ciertas acciones desfavorables como ser la redisolución o no formación de un precipitado en la fibra, dejar actuar la gota suficiente tiempo de manera que la sustancia que se busca se concentre a medida que aquélla se evapora, lavar el extremo coloreado con gotas muy pequeñas de líquido y observar el resultado de la reacción inmediatamente después del ensayo.

Según Chamot y Mason para que una fibra pueda servir como filamento reactivo, debe reunir las siguientes cualidades:

« 1º La fibra debe absorber fuertemente el reactivo.

2º La concentración del reactivo en la fibra ha de ser alta.

3º Debe retenerlo y no cederlo rápidamente a la gota que se ensaya (*sangrar*).

4º La fibra no reaccionará con el reactivo, de tal manera que la naturaleza química de éste quede inalterada aún después de mucho tiempo.

5º La fibra preparada debe ser tan sensible como el reactivo libre ».

*Reacciones sobre porta-objetos.* — Estas son las clásicas del microanálisis cualitativo, las que se han desarrollado con más amplitud y tienen más importancia. El número de ellas es muy grande y prácticamente se conocen varias para cada catión y anión. Su ejecución implica siempre el uso de pequeñas cantidades de solución, una o dos gotas muy pequeñas; o la acción



de un gas sobre una gota de solución, o de una gota de reactivo sobre un residuo obtenido por evaporación. La observación del resultado hace necesario el empleo del microscopio para establecer los caracteres del producto de la reacción. La técnica para su ejecución ha sido dada por Behrens y no ha sufrido mayor variación: se coloca una gota a ensayar en un porta-objeto y al lado una gota del reactivo, se unen mediante alambre de platino u oro o hilo de vidrio, produciéndose así una difusión lenta del reactivo dentro de la solución problema; se asegura de este modo una serie distinta de concentraciones del reactivo con respecto al cuerpo que se investiga a medida que la difusión avanza y en alguna de las distintas zonas de precipitación se lograrán las condiciones de óptima formación de los cristales, obteniéndose éstos bien desarrollados. No es conveniente una mezcla rápida de líquidos, pues se obtienen cristales muy pequeños y mal formados. Como a mayor concentración corresponde una velocidad de cristalización mayor los cristales más pequeños se forman en la zona donde se tocan ambas gotas, pero un poco más allá el fenómeno de sobresaturación es más débil y los cristales se separan más grandes y mejor formados. La precipitación va precedida por una etapa de sobresaturación del líquido con respecto al cuerpo que va a cristalizar; es conveniente que este grado de sobresaturación no sea muy elevado porque se corre riesgo de que se formen demasiado núcleos cristalinos sobre los cuales se separará después el resto de sustancia dando cristales pequeños. Idealmente para el crecimiento de cristales bien formados (Chamot), el número de núcleos o gérmenes debe ser bajo de tal modo que cualquier cristalización se haga alrededor de pocos centros, los cuales se desarrollarán bien y alcanzarán mayor tamaño.

A veces se prefiere hacer actuar el reactivo en estado sólido sobre la gota en ensayo, colocando un trocito de aquél en el borde de ésta; a medida que se disuelve y difunde produce el mismo efecto que su solución. Se evita una dilución del ensayo, asegura un exceso de reactivo y permite además observar fenómenos como el de redisolución de precipitados en la vecindad del reactivo (zona de exceso de reactivo), lo cual es útil para ciertas reacciones.

Si una gota se dispone en forma alargada, filete líquido, pueden hacerse actuar reactivos distintos en ambas extremidades y buscar así simultáneamente más de un catión. Martini y Shamis recomiendan este procedimiento en su marcha de cationes.

No es indispensable que un precipitado sea cristalino para utilizar la reacción que lo produce con fines de investigación microquímica; una reacción que dé partículas no cristalinas pero de un color determinado o de forma constante, por ejemplo esferoidales, puede ser muy útil para el reconocimiento de una sustancia.

Si el reactivo es gaseoso se le hace actuar sobre la gota invirtiendo el soporte de ésta sobre la boca de un frasco en el cual aquél está contenido, como en el caso de la transformación de sulfuros en sulfatos mediante vapores de bromo. Idéntico resultado se obtiene con el empleo de una cámara de gases.

Como precaución especial se debe evitar el uso innecesario de un gran exceso de reactivo; generalmente los trastornos ocasionados no se corrigen sino haciendo de nuevo la reacción, mientras que un defecto de reactivo se arregla simplemente agregando más a la misma gota.

Con los precipitados obtenidos sobre porta-objetos pueden hacerse si el caso lo requiere, diversas operaciones, como ser lavado, filtración, sublimación, sin necesidad de sacarlos de allí.

#### BIBLIOGRAFIA

##### *Obras consultadas:*

- EMICH-SCHNEIDER, «Microchemical Laboratory Manual». New York, 1932.
- CHAMOT, MASON, «Handbook of Chemical Microscopy», 2 vol. New York, 1930-1931.
- FEIGL F., «Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen». Leipzig, 1932.
1. CHAMOT E. M., «Microanalytical Methods as Time and Labor Savers». *Ind. & Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **4**, 1932, 7.
  2. BROWN W. J., «An outline of Microchemistry». *Can. Chem. & Metal.*, **16**, 1932.
  3. ENGELDER C. J., «A System of Qualitative Microanalysis». *J. Chem. Ed.*, **9**, 1932, 1636.

4. HJORT E. V. - WOODWARD H. E., «Micro Methods in General Chemistry». *J. Chem. Ed.*, **9**, 1932, 1815
  - 5, 6, 7, 9. EMICH-SCHNEIDER, *loc. cit.*, pág. 1, 53, 53, 164.
  8. FEIGL, *loc. cit.*, pág. 9.
  10. TAMCHYNA T. V., *Mikrochem.*, **9**, 1931, 229; cf. *The Analyst*, **57**, 1932, 127.
  11. BENEDETTI-PIOHLER A., «Improved Technic for the Qualitative Micro-Analysis of the Silver Group», *Ind. & Eng. Chem. (Anal. Ed.)*, **2**, 1930, 309.
-



## TEORIA DE LA LLAMADA CAPACIDAD AFINITARIA O DE VALENCIA (\*)

(Véase el número anterior de CHEMIA)

---

Es muy difícil hallar relaciones que ligen la velocidad de reacción con la constitución de las moléculas, o simplemente indicárlas, partiendo de una base puramente experimental. Aclara algo estas complicadas relaciones, referir la constante de velocidad de reacción a la *energía de activación y constante de acción*, no constituyendo todavía una solución final de los problemas porque a veces la energía de activación y la constante de acción tienen valores hallados en base a las observaciones y calculados con fórmulas simplificadas, para las cuales no corresponde del todo el sencillo significado físico que debían tener dichas magnitudes, de acuerdo a las hipótesis de origen no simplificadas.

Además, ni aún en los casos en que este significado es relativamente claro, podemos relacionar matemáticamente las magnitudes con las características propias de la estructura molecular, no considerando algunos casos aislados que constituyen un primer comienzo: no puede calcularse de antemano ninguna energía de activación para una reacción entre compuestos orgánicos y menos aún la constante de acción. Aquí se halla el límite de nuestros conocimientos que solo ha de desplazarse muy lentamente.

Hace ya mucho tiempo que este límite resultó desagradable y para ampliarlo se imaginaron *teorías primitivas* que pretendían presentar la magnitud  $k$  (sin tener en cuenta todavía la división en las variables  $q$  y  $\alpha$  que la determinan) como

(\*) Traducción de « *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie* », de WALTER HÜCKEL, Tomo II, Ed. 1931.

función de ciertas propiedades moleculares. Es natural, por lo que dijimos antes, que tales teorías que se idearon para poder predecir relaciones entre las velocidades de reacción, deben ser totalmente insuficientes. Por eso se podría omitir el entrar a considerarlas, si no fuera por los ensayos de aplicarlas que siempre continúan haciéndose, y si no fuera instructivo demostrar que las hipótesis fundamentales de estas teorías son en parte confusas y en parte inaceptables.

La teoría de esta naturaleza más importante es la de la *Capacidad Afinitaria o de Valencia* (Lehre von der Valenz — oder Affinitäts beanspruchung).

Su punto de partida es la representación de lo que es la valencia. Empieza por no fijar exactamente en que sentido se ha de emplear el término «valencia».

En su significado primitivo el concepto de valencia es perfectamente claro e inconfundible. La valencia es un *número entero* que indica con cuantos átomos o grupos atómicos monovalentes, puede combinarse un elemento; esquemáticamente representada es el número de ganchitos que lleva el símbolo del elemento. Estos ganchitos significan físicamente, como se sabe hoy, los electrones de valencia.

Con esta definición de dicho concepto es completamente indiferente el comportamiento químico de la unión entre dos átomos, si es *fuerte* o *débil*: el iodo es monovalente en el ácido iodhídrico como lo es el cloro en el clorhídrico y sin tener en cuenta que el ácido clorhídrico es muy estable y se forma con considerable desprendimiento de calor a partir de sus elementos, mientras el ácido iodhídrico se descompone a temperaturas más o menos elevadas y posee un calor de formación de aproximadamente cero a partir de sus elementos; ambos se representan en la misma forma  $H-I$ ,  $H-Cl$ .

La incapacidad de este sistema unitario de representación para poder expresar diferencias características en el comportamiento químico por el mismo guión, fué notada muchas veces y es debido a eso que se ensayó de extenderlo para que representara también el comportamiento «químico». Y ésto resultó tanto más fácil cuando los términos «atomicidad» (Kékulé) y «valentes» (Stellig, Loschmidt), que solo podían expresar el concepto «número entero», fueron desplazados

por las palabras « cuantivalencia » (*wertigkeit*) o « valencia », cuyo sentido es más fácil de modificar.

El comienzo de esta variación del concepto ya puede reconocerse al introducir A. W. v. Hofmann en su « *Einleitung in die moderne Chemie* » la palabra cuantivalencia (*wertigkeit*): « Las expresiones cuantivalencia, mono, bi, tri y tetravalente que designan la fuerza de unión de los átomos de los elementos, y los distintos grados en los cuales se exterioriza esta fuerza en los diversos elementos, provienen de comparar entre ellos el rendimiento de los átomos al realizar un cierto trabajo ».

Pero Hofman mide después los distintos rendimientos de los cuatro átomos típicos de los elementos cloro, oxígeno, nitrógeno y carbono, por el número de átomos de hidrógeno que se combina con ellos y por lo tanto no por una magnitud de *trabajo*, aunque diga luego p. ej. que el oxígeno tiene un valor doble que el cloro para el trabajo realizado en la unión atómica. La mezcla del claro concepto de « valencia », — que es claro desde el punto de vista químico en todos los casos en que no se trate de compuestos con valencia anormal de los elementos, ni de compuestos moleculares — con el concepto inicialmente obscuro de « afinidad », aparece en forma bien visible en esas palabras de Hofmann.

Posteriormente se usaron indistintamente las palabras valencia (*Valenz*), afinidad (*Affinität*) y fuerza de unión (*Bindekraft*) de los átomos.

El hecho de que átomos y grupos atómicos en los cuales no puedan colocarse todos los ganchitos de valencia (*Valenzhäkchen*) no existan generalmente, sino que se combinen entre ellos o bien con otros átomos, o sea que presentan afinidad en las más diversas direcciones, condujo a la tentación de equiparar *valencia* y *afinidad*.

Así se llegó a la conclusión: cuando hay una valencia libre existe afinidad, luego una valencia libre es idéntica a afinidad. (Henrich, *Theorien der org. Chemie*, 4. Aufl. 1921, S. 37).

Pero con ésto el concepto primitivo de valencia se transformó en una *fuerza* de valencia por ahora misteriosa.

La valencia es en su significado original una *propiedad*



*atómica* que se puede esquematizar por el número de ganchitos y cuyo sentido físico es hoy conocido. La fuerza atómica de unión o de valencia, en cambio, no es sino una palabra para designar algo desconocido. Así las tentativas hechas para aclarar algo el « ser de la valencia » (*Wesen der Valenz*) en el *nuevo* sentido, llegan a desarrollar representaciones útiles de las « fuerzas » de unión de los átomos, apoyándose en ejemplos mecánicos y eléctricos. Este desarrollo tuvo lugar sin que antes se planteara la cuestión de si existe realmente en la formación de compuestos elementales una función de « afinidad » que pueda ser expresada como propiedad atómica con un número, vale decir, que sea mensurable y sea por lo tanto un concepto exacto.

Tal función podría ser una fuerza, una energía o una magnitud desconocida, debiendo cumplir en todos los casos la condición que para un átomo único (o también molécula) siga la ley de la invariabilidad, cada vez que haya manifestaciones de afinidad o sea *en todas las reacciones químicas*; debe resultar pues de valores particulares cuya suma permanezca invariable en todos los procesos.

La primera pregunta será, pues: ¿Hasta qué punto es posible comparar las manifestaciones de la afinidad de modo de poder llegar a la medición de una magnitud que sea una función característica del átomo particular (o radical, o molécula) en base a dichas comparaciones?

Sin entrar a considerar dicha pregunta, cómo y hasta dónde pueden medirse afinidades, puede deducirse por simples comparaciones de manifestaciones de afinidad de distintos elementos y compuestos, unos frente a otros, que no existe una función *general* de este tipo.

Esto ya resulta por ser *específicas* las manifestaciones de afinidad de los elementos, unos para con otros. Ya Berzelius hizo resaltar estas manifestaciones específicas de afinidad al tratar de explicarlas por su teoría electroquímica. Al construir las fórmulas de estructura en las que el átomo de carbono se unía por guiones a toda clase de elementos, pasaban a un plano inferior las afinidades específicas y así pudo suceder que se creyera poder encontrar en la afinidad una propiedad atómica mensurable. Basta el ejemplo del fluor y del oxígeno

que presentan una afinidad muy grande hacia la mayor parte de los elementos, pero no se combinan entre ellos, para demostrar que no puede afirmarse simplemente: este átomo tiene una gran afinidad, aquél una afinidad pequeña.

Por eso en las diversas reacciones pueden obtenerse series de afinidad muy distintas. Si en el cuadro siguiente una de las series de átomos representa para un caso el orden de las afinidades, con toda seguridad no lo hace para los otros tres:

afinidad del Cl hacia...	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{Na} \\ \text{Cl} \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \end{array} \right.$	afinidad del H hacia...	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{Na} \\ \text{Cl} \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \end{array} \right.$
afinidad del Na hacia ..	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{Na} \\ \text{Cl} \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C} \end{array} \right.$	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> C hacia	$\left\{ \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{Na} \\ \text{Cl} \\ (\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{C} \end{array} \right.$

Además el etileno adiciona p. ej. Cl para dar el dicloroetano estable, el etileno y el Na no reaccionan entre sí; el tetrafeniletileno adiciona Cl y da el tetrafenildicloroetano que se descompone fácilmente, pero no se combina con Br, en cambio adiciona fácilmente Na. Por eso no puede hablarse de la cantidad de afinidad de un átomo o radical y dar una medida para la misma, como es posible hacerlo al comparar masas. Al comparar una serie de cuerpos *A, B, C, D, E* ... respecto a las aceleraciones que ellos se imprimen en la dirección de su línea de unión, es *indiferente cual* de los cuerpos se elige como cuerpo de comparación; la experiencia demuestra que siempre se obtienen las cifras relativas *A:B:C:D:E* y que por lo tanto existe una *propiedad de los cuerpos* que puede medirse por el procedimiento indicado y se denomina « masa ».



Al hacer la comparación de una serie de afinidades de diversos átomos *A, B, C, D, E* ... entre ellas, *no es en cambio indiferente cual átomo se toma como sustancia de comparación*; no se obtienen las mismas cifras de comparación y ya cualitativamente resultan series distintas; por lo tanto no puede medirse la capacidad de reaccionar de un átomo por cualquier función que quisiera denominarse «fuerza de unión atómica» (Atombindekraft) o «afinidad del átomo».

Por eso una definición de esta expresión no tiene ningún sentido: *ella es imposible*.

El párrafo de K. Hoesch demuestra cuán profundamente se arraigó ese modo de ver, de que debía existir un concepto de afinidad análogo al concepto de masa y que seguramente expresa también la opinión de otros: «Que la masa de afinidad (Affinitäts masse) de un átomo es solicitada en grado variable según la clase del par reaccionante (Paarling), es un axioma cada vez más aceptado de la teoría de la valencia».

La tendencia de buscar en la «afinidad» una función que permanezca constante en los procesos químicos, se comprende cuando se recuerda qué importantes son en los procesos físicos de la naturaleza las funciones constantes: en la mecánica, la masa; en la teoría de la electricidad el concepto de *cantidad* de electricidad creado por analogía con el concepto de masa; en la termodinámica la entropía, para los procesos reversibles, y, finalmente, para todos los procesos de la naturaleza, la función que consideró intuitivamente como constante Roberto Mayer y que luego demostraron que lo era las observaciones y cálculos y que se denominó *energía*.

Por un camino intuitivo análogo se creía tener que considerar la afinidad de un átomo como una función constante, pero esta intuición es engañosa como ya lo demuestran las comparaciones cualitativas.

Después de estas reflexiones generales, estaría demás entrar a considerar las teorías desarrolladas sobre la hipótesis de la afinidad constante de un átomo, si esta hipótesis hubiera sido enunciada al comienzo de dichas teorías. Pero generalmente se calla o se introduce en forma disimulada, de modo que no se descubre enseguida. Además esas teorías contienen pensamientos exactos que solo aparecen deformados por esa hipó-



tesis falsa. Merece, pues, ser expuesto el desarrollo ulterior de la teoría de la valencia en esa dirección que conduce a un callejón sin salida.

Deben mantenerse separados los problemas experimentales y teóricos. El experimento debe darnos métodos de medida y medidas de la afinidad de un proceso, la teoría debe desarrollar las representaciones de la «fuerza de unión atómica» (Atombindekraft).

Para la *medida de la afinidad* se indican dos métodos completamente distintos que pueden denominarse *estático* y *cinético*; de antemano puede afirmarse que no es necesario que conduzcan a resultados comparables.

El método estático tiene fundamento termodinámico. En termodinámica se denomina afinidad de un proceso a la diferencia de energía libre entre el estado inicial y el final, que es el trabajo mecánico isoterma máximo que el proceso puede realizar. Este solo rara vez puede medirse y solo en aquellos casos en que el proceso puede realizarse en sentido inverso. En ciertos casos particulares, puede reemplazarse por el tono térmico de la reacción (Wärmetönung), lo cual solo es rigurosamente exacto en el cero absoluto, pero para procesos semejantes con sustancias semejantes, también da valores comparables a temperaturas más elevadas. Así puede medirse, por ejemplo, la afinidad electrónica de los halógenos, directamente por la energía que se pone en libertad cuando se une un electrón a un átomo de halógeno.

Cuando se desconoce el tono térmico, se elige como medida de la afinidad la posición del equilibrio, que, de acuerdo con el teorema de Nernst, depende de la diferencia de energía libre, aunque por cierto no en forma sencilla (intervienen las constantes químicas de los participantes en la reacción). Sin embargo puede emplearse como medida de afinidad en reacciones semejantes. Se tomó así como medida de la afinidad recíproca de radicales libres, la posición del equilibrio de disociación de esos radicales que puede hacerse calorimétricamente o por determinación de pesos moleculares, mientras falten todos los datos termoquímicos.

El método cinético establece para diferencias de afinidad las diferencias de velocidad de reacción que generalmente se

consideran en forma implícita como debidas a distintas energías de activación. Al aplicar este método se tiene pues en cuenta solamente *una* dirección del proceso, alejándonos de la definición termodinámica del mismo, entendiéndose por afinidad el concepto cinético de energía de activación.

Comparaciones efectuadas con este método conducen a las llamadas *series de fijeza de unión* (Haftfestigkeiten) como series de afinidad, en las que átomos aislados, respectivamente grupos de átomos, están colocados en el orden de las velocidades de reacción. Como todas las series de fijeza de unión hasta ahora conocidas reposan sobre ensayos que solo permiten reconocer diferencias de las velocidades de reacción, deben considerarse con la misma prudencia como en todas aquellas comparaciones en las que no se separaron las influencias de la energía de activación y la constante de acción.

Los métodos estáticos y cinéticos solo pueden conducir al mismo resultado cuando puede suponerse que la reacción inversa transcurre siempre con la *misma* velocidad.

La posición del equilibrio en distintas disociaciones de radicales se mantendrá paralela a las energías de activación solamente cuando en todos los casos los radicales libres vuelvan a unirse con igual velocidad. Pero es muy problemático si es lícito hacer la última suposición.

De acuerdo a medidas de equilibrios de glicoles y acetona que lo comprueban experimentalmente, parece muy probable que en la asociación de radicales desempeñe una acción preponderante la constante de acción. Así, por ejemplo, no es necesario que sea muy distinta la energía de activación para el proceso de disociación del hexafeniletano y del hexabifeniletano, sino que la distinta posición de equilibrio, podría ser debida a una mayor constante de acción del trifenilmétilo.

La *teoría de la capacidad afinitaria* trata de explicar las «afinidades» obtenidas por esos dos métodos completamente distintos, para compuestos diferentes, de la misma manera.

Esta explicación da para empezar, solamente el significado de la *fijeza de unión* y las posiciones de los equilibrios de disociación podrán ser predichas por ella únicamente aceptando esas condiciones muy dudosas que hemos mencionado.

La forma en que tan a menudo se aplica esta teoría, le fué



dada por Werner (1906); su primer esbozo ya proviene de Thiele (1901). La representación física de la «noción de valencia» de dicha teoría se apartó con el tiempo de la original de Werner pero perdura la suposición hecha por el mismo de la fuerza de unión atómica constante.

Werner entiende la «valencia» como una *fuerza* de atracción, por lo tanto, por analogía con la fuerza gravitatoria, y las eléctricas, como una fuerza central que posee potencial. Este concepto está en contraposición con el anteriormente existente en química orgánica y que se había desarrollado en base a las observaciones sobre compuestos estereoisómeros; de acuerdo a éste se entendía como valencia «haces de fuerza» dirigidos, que retenían los sustituyentes en determinados puntos.

Como se sabe hoy, ambos modos de ver son inadmisibles desde el punto de vista físico para explicar la unión atómica homopolar. Esto ya lo notó Bredt al afirmar respecto a los haces de fuerza: «Especialmente la suposición de unidades de valencia como «fuerzas dirigidas» y la repartición de estas fuerzas de atracción en los cuatro vértices de un tetraedro en vez de reunir las en una resultante, deben resultarle al físico estricto de muy poco sentido».

El modo de ver de Werner que se basa en pensamientos expresados por Claus, tiene aún hoy su justificación en aquellos casos en que puede atribuirse en primera aproximación la existencia de compuestos a atracción electrostática de iones entre sí o de iones sobre moléculas neutras, teniendo en cuenta fuerzas de repulsión de naturaleza desconocida (que solo se entenderán con auxilio de la teoría de los quanta).

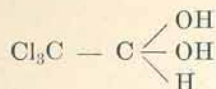
La *magnitud* de esta fuerza de atracción en todas direcciones la mide Werner por la llamada *superficie de unión* del átomo supuesto esférico. La aproximación de sustituyentes sobre esta superficie, cubre una parte mayor o menor de la misma, la «solicita» (*beansprucht*); otra parte queda libre y su magnitud da la «*afinidad residual*».

Por lo tanto cuando un sustituyente interesa poca superficie de unión, queda más para los otros y viceversa. Con esta representación se considera constante la superficie de unión de un átomo, de modo que de la saturación de sustituyentes ais-



lados puede calcularse por substracción el resto que queda para los otros. Como por la superficie de unión se pretendiera medir la fuerza de unión atómica, con ello se introdujo la hipótesis (falsa) que la afinidad de un átomo es representable por una magnitud constante. Si se considera variable la magnitud de la superficie de unión de reacción a reacción naturalmente todos los cálculos de esa especie pierden su sentido.

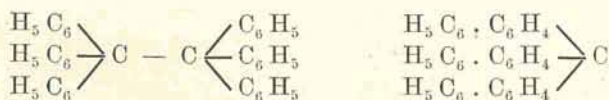
En el modo de ver de Werner resulta como consecuencia necesaria la teoría del «valor de afinidad variable» de una valencia. Asombrosamente con el correr del tiempo y posiblemente por influencia del guión de valencia idéntico en todas partes se había generalizado la idea que todas las combinaciones de los mismos átomos unidos por líneas simples p. ej.: todos los compuestos C — C entre sí o C — Cl entre sí, debían tener el mismo «valor de afinidad», hasta que al descubrirse los radicales libres este dogma aceptado en forma implícita se destruyó. Por eso Werner creyó conveniente recalcar en forma explícita que el valor de afinidad de una valencia simple no debía ser en todas partes el mismo sino que de caso a caso podía variar. Y sin embargo en Química orgánica se observa fácilmente la distinta capacidad de reacción de valencias esquemáticamente iguales p. ej. en la hidrólisis de distintos halógenos o en la hidrólisis del hidrato de cloral



que es más fácil en la unión C — C sino tan estable y no en C — Cl! Es cierto que en los hidrocarburos alifáticos la aditividad muy regular en el calor de combustión demuestra que aquí las valencias C — C y C — Cl poseen muy aproximadamente el mismo valor de energía.

Werner da una representación puramente geométrica. Se ensayó más adelante de comparar las fuerzas de unión atómicas; no definidas exactamente por él, con las análogas gravitatorias y eléctricas pero pronto se reconoció que el procedimiento aditivo indicado por Werner para el cálculo de la valencia combinada y la libre no era seguro. Qué representa-

ción adopte uno en la teoría de la capacidad afinitaria es por otra parte secundario, ya que lo *fundamental* para su aplicación es el esquema aditivo. Este esquema como lo demuestra su deducción, ha sido ideado solamente para valencias aisladas, ya existentes, y *no para reacciones*. Por lo tanto no tiene en cuenta la especificidad de los fenómenos de afinidad y sólo pueden esperarse de él indicaciones de la «afinidad» que es una medida de una reacción en *un* sentido, o sea de la energía de activación. A qué contradicciones conducen los cálculos de la Teoría de la Capacidad afinitaria que descansa en hipótesis equivocadas, lo demostrarán unos pocos ejemplos. Estos errores aparecen usando las afinidades, ya sea que se hayan «medido» por el método estático, o sea la disociación de compuesto en radicales libres, como también las «medidas» por el método cinético por las series de fuerza de unión. La manera de representación de la «distribución de valencia» de un compuesto, que se generalizó, es la de engrosar más o menos los guiones de las uniones en las fórmulas según la fuerza afinitaria. Así se «explica» de un modo muy gráfico la disociación del hexafeniletano en trifenilmetilo por la fuerte capacidad afinitaria del fenilo debido a la cual le queda a un carbono cargado con 3 fenilos solo poca valencia disponible, de modo que un segundo átomo análogo sólo puede unirse débilmente:



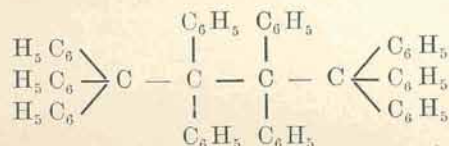
En el tribifenilmetilo la capacidad afinitaria sería mayor aún, de modo que otra molécula igual ya no puede unírsele.

Con estas consideraciones queda inexplicado como la débil cuarta valencia del átomo del carbono del trifenilmetilo puede unir tan fuertemente un cuarto fenilo de manera que el tetrafenilmetano  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{C}$  es un compuesto perfectamente estable que hierve a  $431^\circ$  sin descomposición. También es inexplicable como dos radicales tales como  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$  y  $(\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}$  puedan dar el compuesto.



que presenta una tendencia menor a descomponerse en radicales que sus respectivos componentes dímeros. En el penta-feniletilo se llega a dificultades completas.

Según la teoría de las capacidades afinitarias la distribución de valencias del decafenilbutano tiene el siguiente aspecto:



Como la afinidad de los dos átomos centrales solo es solicitada débilmente por los restos trifenilmetilo terminales, debía quedar para su unión recíproca una afinidad especialmente grande y por lo tanto ser extraordinariamente fuerte la unión central ¡y precisamente en ella se produce la disociación!

Para salir de esta contradicción tan notoria supone Schlenk, el descubridor del penta-feniletilo, que un átomo con poca afinidad libre como lo es el átomo C en el trifenilmetilo, no debe unirse con igual cantidad de afinidad de su vecino sino por el contrario con mucho más que la que él mismo puede dar, de modo que finalmente resulta una unión de la fuerza normal. Entonces precisamente los dos átomos centrales del decafenilbutano serían solicitados muy fuertemente y podrían unirse entre sí débilmente.

Pero si este modo de ver de Schlenk se aplica al hexa-feniletano descomponiendo también aquí los distintos guiones de valencia de los diversos átomos, se explicaría la fuerte capacidad afinitaria de los átomos centrales diciendo que el fenilo por sí solo pone poca valencia a disposición y que por eso le toma al átomo de C vecino mucha valencia. Luego dos fenilos deben estar unidos débilmente entre sí, lo cual no es exacto.



Sería inútil insistir en más contradicciones de las explicaciones de Schlenk ya que su error fundamental lo mismo que el de otras formas de la teoría de la capacidad afinitaria reside en la suposición de *una afinidad constante del átomo aislado*. Los pocos ejemplos bastan para demostrar como al establecer deducciones esquemáticas sobre hipótesis falsas se llega a un callejón sin salida. Y es porque la «afinidad» química de las distintas uniones no debe querer tratarse como un problema matemático con las cuatro operaciones fundamentales.

En las *series de fijeza de unión* en las que no se trata de comparaciones de afinidades termodinámicas sino de energías de activación parece a primera vista que las perspectivas son más favorables ya que aquí las series de fijeza de unión para distintas reacciones halladas por distintos métodos coinciden en general la mayor parte de las veces.

Las hipótesis a que se debe esto, ya se explicaron antes. Un fallar completo de la teoría de las capacidades afinitarias se verá en un ejemplo sencillo. Una hidrólisis más rápida de los halogenuros bencílicos que de los alifáticos se atribuye a una solitud de valencia mayor hacia el átomo de carbono del grupo metileno ejercida por el fenilo según el esquema  $C_6H_5 - CH_2 - Cl$ .

Cuando el fenilo tiene sustituyentes tales como  $NO_2$ ,  $Cl$ ,  $COOH$ , la hidrólisis es más lenta que en el cloruro de bencilo. De acuerdo a ésto los fenilos sustituidos deberían solicitar menos valencia que el fenilo, por lo tanto estar más fuertemente unido el cloro. Pero en la reducción de los haluros por  $HI$  se obtiene en general una serie inversa a la de la hidrólisis.

Por lo tanto las series deducidas de la hidrólisis y la reducción se contradicen.

Tampoco puede la teoría de la capacidad afinitaria explicar la estabilidad de compuestos moleculares aplicando los cálculos de la fijeza de unión. La capacidad de formar compuestos moleculares de los halogenuros de estaño y la estabilidad de estos compuestos *decrece* en la serie  $SnCl_4 \rightarrow SnBr_4 \rightarrow SnI_4$  aunque la fijeza de la unión del halógeno al estaño también decrece en el mismo sentido y con ello debía quedar el máximo

de valencia disponible para unirse a otras moléculas neutras en el ioduro.

El esquema aditivo usual en la teoría de las capacidades afinitarias que reposa en la suposición de que la «afinidad de un átomo» sea una magnitud mensurable, es pues insostenible tanto desde el punto de vista teórico como desde el experimental. Las observaciones correctas que por ella tratan de explicarse llevan siempre a la conclusión que hay una influencia mutua de los átomos vecinos en la disposición de valencias. El hecho de que el esquema coincida a veces cualitativamente con las observaciones se debe a que a menudo al ser más fuerte la unión de un par de electrones, otros queden más lábilmente unidos, pero éste no es el caso general. Tampoco en los compuestos moleculares en cuya formación no hay modificación tan intensa de la distribución de valencia como en las sustituciones, puede sostenerse que tal o cual molécula tenga más afinidad sino que también aquí los campos moleculares actúan específicamente uno sobre otro. Se creyó durante un tiempo poder comprender con la teoría de la capacidad afinitaria una serie de hechos y explicarlos teóricamente. Pero los auxiliares imprescindibles a esta teoría nos son completamente desconocidos, las representaciones en que se apoya no son precisables y así en realidad, con la teoría solo llegamos experimentalmente al interrogante del problema de tener que hallar relaciones entre constitución y velocidad de reacción. Sin embargo la representación de que parte Werner puede ampliarse si las fuerzas de atracción en todo sentido se consideran eléctricas: porque para iones de cargas opuestas puede calcularse mediante las fuerzas de naturaleza eléctrica que actúan en todas direcciones una cierta distancia pequeña, a partir de la cual es necesario introducir fuerzas de repulsión de naturaleza desconocida que mantienen el equilibrio, balanceando a una cierta distancia nuclear a las de atracción. Esto no nos da aún una explicación teórica de la estabilización de las posiciones a determinada distancia del núcleo.

Hasta aquí llega el límite de aplicabilidad de las representaciones de Werner tomadas de la física clásica, límites de nuestros conocimientos que son de igual naturaleza que los que aparecen cuando quieren explicarse las posiciones de esta-

bilidad de cuatro sustituyentes sobre el átomo de carbono. Sólo la teoría de los quanta puede ampliarlos y puede esperarse que con su ayuda también se resolverá el problema de la acción de proximidad de dos moléculas y con ello el problema de la velocidad de reacción.



### OMISION

En el número 56 de CHEMIA, pág. 198, ha sido omitido el esquema:

